Metalltrennungen

in der

Schwefelammoniumgruppe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Dipl.-Ing. William Funk
aus Freiberg (Sachsen).

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 1906.

Erlangen.
K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1906.

38

Dekan: Prof. Dr. Fester.
Referent: ~~Prof. Dr. Fischer.~~
~~Correferent.~~ Prof. Dr. Paal.

Meiner lieben Mutter.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Vorwort 1

I. Teil: Trennung der dreiwertigen Metalle von den zweiwertigen:

1. Die Fällung des Eisens als basisches Ferriazetat 2
2. Die Fällung des Eisens als basisches Ferriformiat 20

II. Teil: Trennung der zweiwertigen Metalle untereinander:

1. Trennung des Eisens und Mangans von Nickel und Kobalt auf Grund des verschiedenen Verhaltens ihrer Sulfüre gegen verdünnte Säuren 39
2. Trennung des Zinks durch Schwefelwasserstoff von Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan 52
3. Trennung des Kobalts von Mangan und Eisen durch Kaliumnitrit 74

Rückblick 79

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542702_0098

Die Methoden zur Trennung des Eisens, Mangans, Kobalts, Nickels und Zinks sind bis in die neueste Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Trotzdem sind auch heute noch die Ansichten über ihre Güte und Brauchbarkeit sehr verschieden, so daß eine nochmalige eingehende Prüfung derselben wünschenswert erschien. Die folgende Arbeit beschäftigt sich damit. Angesichts des umfangreichen Materials war jedoch in derselben nicht eine erschöpfende Besprechung aller für die einzelnen Fälle vorgeschlagenen Methoden beabsichtigt; vielmehr konnte nur eine beschränkte Anzahl der letzteren in Betracht gezogen werden.

I. Teil.

Trennung der dreiwertigen Metalle von den zweiwertigen.

Als in der Metallanalyse wichtigstes, zur Schwefelammoniumgruppe gehöriges, dreiwertiges Metall wurde ausschließlich das Eisen bei den Trennungen berücksichtigt.

Ich habe schon an anderer Stelle[1]) ausführlich erörtert, daß die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel und Kobalt durch Versetzen einer Ferrilösung mit Ammoniak für quantitative Analysen kaum zu benutzen ist, und daß auch die Trennung des Eisens von Zink mittelst Ammoniak, die für die technischen Zinkproben (von Schaffner und Galetti) wohl brauchbar ist, für ausschließlich gewichtsanalytische Bestimmungen aus verschiedenen Gründen nicht zu empfehlen ist. An gleicher Stelle habe ich aber schon hervorgehoben, daß auch bei technischen Zinkbestimmungen die Trennung des Eisens von Zink durch wiederholte Fällung mit Ammoniak keinen Vorzug gegenüber dem Azetatverfahren hat, das bei richtiger Ausführung schon bei einmaliger Fällung des Eisens richtige Werte liefert.

[1]) Z. ang. Ch. 18, 1687 (1905).

Man benutzt vielmehr in der Gewichtsanalyse andere Verfahren zur Trennung des dreiwertigen Eisens von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink, und zwar beruht bei allen die Abscheidung des Eisens auf der Hydrolyse einer Ferrilösung. Die Ferrisalze[1]), auch die starker Säuren, sind in wässriger Lösung mehr oder weniger in freie Säure und kolloidal gelöstes Eisenhydroxyd hydrolytisch gespalten, und die Abscheidung des Eisens erfolgt nun entweder in der Kälte, als Hydroxyd beim Baryumkarbonatverfahren[2]) und beim Zimmermannschen Rhodanatverfahren[3]) als basisches Salz beim Sulfatverfahren nach Keßler[4]), oder aber bei gesteigerter Temperatur, ebenfalls als basisches Salz, nach dem Ammoniumkarbonat-, Azetat-, Succinat[5])- und Formiatverfahren.

Das Azetatverfahren, als das am allgemeinsten eingeführte der genannten, wird in dem zunächst folgenden Abschnitte ausführlich behandelt; hieran soll sich eine eingehende Besprechung des weniger bekannten und benutzten Formiatverfahrens anschließen.

1. Die Fällung des Eisens als basisches Ferriazetat.

Allgemeines.

Das Azetatverfahren ist schon der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Bezüglich Anführung der älteren, für die vorliegende nur wenig in Betracht kommenden Arbeiten sei hier auf A. Mittasch[6]) verwiesen, der vor einiger Zeit eingehende Untersuchungen über die Genauigkeit der Azetatmethode angestellt hat. Die meisten der älteren Untersuchungen behandeln nur die Trennung des Eisens von Mangan (in Ferromanganen etc.); nur J. Jewett[7]) berücksichtigte auch die Trennung des Eisens von Nickel, Kobalt und Zink. Dabei war seine Arbeitsweise folgende: Die mit Natriumkarbonat neutralisierte und je 0,2 g Eisen und Nickel, bezw. Kobalt oder

[1]) Ostwald, Wissenschaftl. Grundl. d. anal. Chemie, 3. Aufl., 141.

[2]) Für dessen Unzweckmäßigkeit neben bekannten Gründen Blum kürzlich (Z. anal. Ch., 44, 7 [1905]) einen neuen brachte.

[3]) Lieb. Ann. 199, 10.

[4]) Z. anal. Ch. 11, 258 (1872); 18, 3 (1879).

[5]) Hier nur gelinde Wärme nötig; Filtration in der Kälte; Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., I, 175.

[6]) Z. anal. Ch. 42, 492 (1902).

[7]) Z. anal. Ch. 21, 262 (1882).

Zink enthaltende Lösung wurde mit bis zu 5 Vol.-Proz. freier Essigsäure und dem 10fachen Gewicht des Eisens an Natriumazetat versetzt (1 Gew.-Teil Fe erfordert 7,3 G.-T. $NaC_2H_3O_2 + 3\ H_2O$), zum Sieden erhitzt, der Niederschlag abfiltriert und mit Natriumazetat enthaltendem Wasser ausgewaschen. Bei einem Gehalte der Lösung von 4 Vol.-Proz. freier Essigsäure war nach Jewett das gefällte basische Ferriazetat praktisch frei von Mangan und Zink, während es auch bei 5 Proz. noch ca. 0,3 Gew.-Proz. Nickel oder Kobalt enthielt. Bei einem höheren Säuregehalte der Lösung als 5 Vol.-Proz. blieb Eisen in Lösung. Nach Jewett kann demnach nur Mangan und Zink, nicht aber Nickel und Kobalt durch einmalige Fällung des Eisens als basisches Azetat von letzterem getrennt werden[1]).

Betreffs dieses Punktes gibt es nur wenig vergleichbare Literaturangaben. In den meisten analytischen Handbüchern wird meist schlechthin nur von einer Trennung bei ein-, ev. zweimaliger Fällung des Eisens gesprochen. Hampe[2]) gibt an, daß bei der Trennung des Eisens von Zink nach der Azetatmethode bei einer Einwage von 1,2 g und einem Gehalte der betreffenden Substanz von 50 Proz. Zink in der ersten Eisenfällung 0,19—1 Proz. Zink enthalten waren und selbst eine 2. Fällung noch bestimmbare Gehalte einschloß. Nach Pufahl[3]) bleibt in der neutralisierten und mit Natriumazetat versetzten Lösung nach 5 Minuten Kochen stets Nickel und Kobalt im Eisenniederschlage zurück; er empfiehlt, das Verfahren mindestens einmal zu wiederholen, und gibt an, daß bei hohem Eisengehalt der Lösung bis zum 4. Filtrat Nickel nachweisbar ist. Nach Meineke[4]) gibt das Azetatverfahren bei der Trennung größerer Mengen Eisen von kleineren Mengen Mangan, Nickel, Kobalt, Zink gute Resultate, während De Koninck[5]) diese Frage bei Anwesenheit größerer Mengen dieser Metalle ausdrücklich offen läßt. Endlich findet sich bei Cl. Winkler[6]) eine gelegentliche, kurze Angabe, daß die Trennung des Eisens vom Zink nach dem Azetatverfahren gut gelingt.

---

[1]) Auf die von J. angewandten Säuremengen werde ich bei Besprechung meiner eigenen Versuchsresultate zurückkommen.

[2]) Z. anal. Ch. 17, 359 (1878).

[3]) Lunge-Böckmann, Chem.-techn. Unters.-Meth., 4. Aufl., II, 327.

[4]) Z. angew. Ch. 1, 224 (1888).

[5]) Mineralanalyse I, 605.

[6]) Maßanalyse, 3. Aufl., 135.

Mittasch (a. a. O.) hat gezeigt, daß letzteres für den Fall der Trennung von Eisen und Mangan unter den verschiedensten Verhältnissen bei einmaliger Fällung zum Ziele führt. Nach ihm ist die Trennung am vollständigsten, wenn bei der Abscheidung des Eisens etwas freie Essigsäure vorhanden ist und die Menge des neutralen Azetats und der Essigsäure ungefähr in molekularem Verhältnis stehen. Die zuzusetzende Menge Essigsäure bemißt sich daher nach der Reaktion des verwendeten Azetats. Dem Zusatze der Essigsäure soll eine Neutralisation der Lösung vorausgehen. Endlich empfiehlt Mittasch, das Azetat bei Siedetemperatur zuzusetzen und anstatt des Natriumsalzes Ammoniumazetat anzuwenden.

Die Abscheidung des Eisens als basisches Azetat vollzieht sich bekanntlich nach folgender Gleichung:

$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2\,H_2O = Fe(OH)_2\,(C_2H_3O_2) + 2\,CH_3COOH,$$

und zwar geschieht dies beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von neutralem Ferriazetat, welche man durch Zusatz von neutralem Alkali- oder Ammoniumazetat zur neutralen Lösung eines Ferrisalzes erhält. Man nimmt dabei an, daß die wässrige Lösung in freie Säure und kolloidal gelöstes Eisenoxyd hydrolytisch gespalten ist. Die Abscheidung des kolloidalen Niederschlages wird nun durch den Salzgehalt der Lösung und durch Temperatursteigerung bewirkt. Zugleich wird der Niederschlag bei höhere Temperatur dichter und weniger leicht aufschlämmbar. Schon unterhalb Siedetemperatur ist die Hydrolyse des Ferriazetates vollständig, und das basische Salz scheidet sich ab.

Nun ist aber obiger Vorgang umkehrbar:

$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2(C_2H_3O_2) + 2\,CH_2COOH.$$

Nur bei Temperatursteigerung verläuft er von links nach rechts, und es tritt bei einer bestimmten Temperatur ein Endzustand ein, in dem der Eisenniederschlag mit der wenig freie Essigsäure enthaltenden Lösung im Gleichgewichte steht. Sinkt die Temperatur, so wird die Hydrolyse wieder unvollständig; das Gleichgewicht wird gestört, und der Vorgang verläuft umgekehrt, im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links. Die für die quantitative Abscheidung des basischen Ferriazetates in Frage kommenden Faktoren sind also besonders die Temperatur und der Gehalt der Lösung an freier Essigsäure. Um zu verhüten, daß ein Teil des Niederschlages bei eintretender Abkühlung wieder eine kolloidale Lösung bilde, muß die mit demselben in Berührung kommende Flüssigkeit stets heiß sein,

ebenso das Waschwasser, dem man gleichzeitig ein indifferentes Salz, am einfachsten Natriumazetat, zusetzen kann. Endlich muß, entsprechend dem Massenwirkungsgesetz, die Konzentration der freien Essigsäure möglichst niedrig sein. Daher vermeidet man von vornherein einen Gehalt der Lösung an freier Säure und schwächt die Wirkung der bei der Hydrolyse frei werdenden Essigsäure durch starke Verdünnung ab. Ein Zusatz von überschüssigem Alkaliazetat wirkt aus bekannten Gründen in gleichem Sinne günstig.

Die zweckmäßige Temperatur und Verdünnung der Lösung sind leicht einzuhalten; anders ist es mit dem absoluten Säuregehalte der Flüssigkeit. Wie schon Mittasch hervorhebt, darf der davon abhängige prozentuale Säuregehalt zwar kein so hoher sein, daß Eisen in Lösung bleibt; andererseits ist aber eine gewisse Menge freier Säure notwendig, um ein teilweises Mitfallen noch vorhandener Metalle, besonders von Mangan, zu verhüten. Um nun den Gehalt an freier Säure richtig bemessen zu können, wird die Lösung vor dem Azetatzusatz neutralisiert. Gerade die Ausführung dieser Neutralisation hat aber Anlaß zu vielen Meinungsverschiedenheiten und Mißerfolgen gegeben, wie aus den betr. Originalabhandlungen und Mittaschs Literaturzusammenstellung (a. a. O.) hervorgeht.

Entsprechend der Tatsache[1]), daß eine verdünnte, neutrale Eisenlösung schon basische Salze enthält, bieten alle diejenigen Vorschriften geringere Gewähr für eine gute Trennung, welche jeden Säuregehalt der Eisenlösung vermeiden und die Neutralisation bei starker Verdünnung und in der Wärme vornehmen.

Die durch derartige Vorschriften hervorgerufene Unsicherheit in der Ausführung, besonders die schwierige Neutralisation einer verdünnten Ferrilösung, wird durch folgende Arbeitsweise umgangen, die seit einer langen Reihe von Jahren im chemischen Laboratorium der Bergakademie Freiberg mit bestem Erfolge in Gebrauch und vor kurzem von O. Brunck beschrieben worden ist[2]). Ihre Ausführung unterscheidet sich von den übrigen Vorschriften dadurch, daß die salzsaure Lösung der Metalle nicht mit Alkalihydroxyd oder -karbonat neutralisiert,

---

[1]) Ostwald, Anal. Ch., 141.

[2]) Chem.-Ztg. 28, 511 (1904).

sondern durch Eindampfen auf dem Wasserbade von überschüssiger Säure befreit wird[1]). Zur Vermeidung der Bildung von basischem, wasserunlöslichem Eisenchlorid setzt man hierbei etwas Alkalichlorid zu, auf 1 Atom Eisen 2 Moleküle. Nach dem Eindampfen und Wiederaufnehmen mit Wasser ist die Lösung nur noch schwach sauer. Entgegen Mittasch hebt Brunck hervor, daß beim praktisch-analytischen Arbeiten, zumal in der Metallanalyse, die Anwendung von Ammoniumazetat sich auf wenige Fälle beschränken wird. Meist wird das Azetatverfahren nur bei Anwendbarkeit der Metalle der Schwefelammoniumgruppe ausgeführt werden, viel seltener bei Anwesenheit gleichzeitig zu bestimmender Alkalien. Die Gegenwart von Ammonsalz würde daher bei den im Filtrate vorzunehmenden Operationen oft stören, weshalb man sich ebenso häufig oder noch häufiger des Natriumazetats bedienen wird. Als zuzusetzende Menge des letzteren gibt Brunck die doppelte der für das vorhandene Eisen erforderlichen, bei viel Eisen einen entsprechend geringeren Überschuß an[2]).

Es bleibt nun noch die Aufgabe, in Parallele zu Mittaschs Arbeit genaue Grenzen für die zulässigen Säuremengen bei Anwendung von Natriumazetat festzustellen und die Zuverlässigkeit der oben geschilderten Arbeitsweise experimentell zu belegen. Denn schon Brunck hebt hervor, daß die von Mittasch ausschließlich für Ammoniumazetat ermittelten Bedingungen nicht ohne weiteres auf das Arbeiten mit Natriumazetat übertragbar sind. Außerdem soll durch Wiederholung der Untersuchungen J. Jewetts nochmals die Trennung des Eisens von den übrigen Metallen dieser Gruppe geprüft werden, zumal

---

[1]) Friedheim (Quant. Anal., 202) dampft zur Verjagung freier Säure zwar ein, neutralisiert dann aber noch, was etwa dem Verfahren der „groben und feinen Neutralisation" entspräche, wie es Keßler (a. a. O.) und Mittasch handhaben. v. Buchka (Lehrbuch d. anal. Ch. II, 72) gibt kurz an: „Die freie Säure wird entweder durch Eindampfen oder durch vorsichtiges Neutralisieren entfernt."

[2]) Diese Menge darf auf keinen Fall zu gering sein; weniger von Einfluß ist es, wenn sie größer als nötig ist. Letzterer Umstand gewährt wenigstens eine größere Sicherheit für das Gelingen des Verfahrens als der umgekehrte Fall. So empfiehlt Treadwell (Kürzeres Lehrbuch d. anal. Ch., 2. Aufl., II, 105) überhaupt, 5 g Natrium- oder Ammoniumazetat zuzusetzen. Auch Mittasch gibt reichlich die doppelte Menge des theoretisch erforderlichen Azetats zu, ev. sogar bedeutend mehr, dann allerdings auch mehr Essigsäure.

kein Grund für die Annahme vorliegt, daß gerade die Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt auf diesem Wege nicht gelingen soll, da Manganazetat in der Wärme viel unbeständiger ist als das entsprechende Nickel- und Kobaltsalz.

Experimentelles.

Bedingung bei Ausführung des Azetatverfahrens ist das Vorhandensein sämtlichen Eisens in Form von Ferrilösung, da bei Gegenwart von Oxydulsalz ein ziegelroter Niederschlag entsteht, dessen Filtration Schwierigkeiten bereiten kann[1]). Man hat also zuerst event. vorhandenes Ferrosalz mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat und Chlorwasserstoffsäure, Chlor- oder Bromwasser zu oxydieren. Zu allen folgenden Versuchen wurde direkt Eisenchloridlösung benutzt, die folgendermaßen dargestellt worden war: Als Ausgangsmaterial diente Eisenvitriol, aus welchem zunächst nach Treadwell[2]) durch Elektrolyse portionsweise in größerer Menge metallisches Eisen dargestellt wurde. Letzteres wurde in stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, die erhaltene Eisenchlorürlösung filtriert, zur Beseitigung geringer Mengen abgeschiedenen Kohlenstoffs, und dann unter Erwärmen mit Chlorgas gesättigt. Hierauf wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mit warmem Wasser aufgenommen und filtriert. Die resultierende Eisenchloridlösung war völlig rein. Ihr Eisengehalt wurde durch Fällung mit Ammoniak und Glühen des Niederschlags bestimmt: 1 ccm = 0,007601 g Fe.

1. Ermittelung der bei der quantitativen Ausfällung des Eisens zulässigen Grenzen des Gehaltes der Lösung an freier Essigsäure.

Ein bestimmtes Volumen Eisenlösung wurde in einer geräumigen Schale, nach Zusatz der erforderlichen Menge Kaliumchlorid und etwas freier Chlorwasserstoffsäure, auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand oberflächlich zerrieben und nach 5 Minuten fortgesetztem Erhitzen mit wenig Wasser aufgenommen. Nun wurde der konzentrierten Eisenlösung in der Kälte die ungefähr abgewogene, in wenig Wasser gelöste, und, wenn nötig, mit ganz wenig Essigsäure neutralisierte Alkaliazetatmenge zugesetzt (hier der Einfachheit halber in Form einer Lösung von bekanntem Salz- und Säuregehalt).

---

[1]) De Koninck, a. a. O., I, 443, 449.

[2]) a. a. O., II, 70ff.

In manchen Fällen wurde bei den folgenden Versuchen noch eine bestimmte Menge $\frac{n}{1}$-Essigsäure (1 ccm = 0,059 g $C_2H_4O_2$) zugefügt. Die in der Flüssigkeit befindliche freie Säure konnte also dreierlei Herkunft sein: 2. Sie stammte aus der ganz schwach essigsauer gemachten Natriumazetatlösung; von dieser entsprachen 3 ccm = 1 g $NaC_2H_3O_2 + 3\,H_2O$ = ca. 0,009 g $C_2H_4O_2$, ein Säuregehalt, der bei den meisten numerischen Angaben vernachlässigt werden konnte. 2. Sie entstand beim Zusatz des Natriumazetats zur konzentrierten schwach salzsauren Ferrilösung. 3. Sie wurde absichtlich zugesetzt.

Dazu kommt noch die bei der Ausfällung des Eisens selbst freiwerdende Essigsäure, die auf 0,15 g Fe rund 0,31 g $C_2H_4O_2$ beträgt, aber unberücksichtigt bleiben kann, da ihre Bildung erst bei der Hydrolyse selbst erfolgt. Die unter 1 und 2 genannten Säuremengen sind bei den Versuchen stets vorhanden; ihre Summe ist in folgendem zuweilen als „primär vorhandene“ Säure bezeichnet, während bei den numerischen Angaben sämtliche in Frage kommende Essigsäure in nur einem Werte angegeben ist.

Es handelt sich nun zunächst um die Bestimmung der unter 2 gebildeten Essigsäuremengen, d. h. der unter wechselnden Verhältnissen zurückbleibenden Mengen Chlorwasserstoffstoffsäure beim Eindampfen salzsaurer, verschieden große Mengen Kalium-Eisenchlorid enthaltender Lösung. Solche Bestimmungen können zwar nur orientierenden Charakter tragen, geben aber für das praktische Arbeiten immerhin wertvolle Aufschlüsse: Abgemessene Volumina Eisenchloridlösung, entweder 20 ccm = 0,1520 g Fe oder 40 ccm = 0,3040 g Fe, wurden in eine Porzellanschale fließen gelassen, dann 1 bezw. 2 ccm Chlorwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,124) und Kaliumchlorid zugesetzt, von letzterem 2 Mol. auf 1 At. Eisen, also ca. 0,5 g bezw. 1 g. Um zu sehen, in welchem Masse die zurückbleibende Menge Säure mit der des Salzes wächst, z. B. bei Gegenwart größerer Mengen anderer Metallchloride, wurden in anderen Fällen bestimmte Quanten eines indifferenten Salzes zugesetzt, der Einfachheit halber wieder Kaliumchlorid. Das Eindampfen der Lösungen auf dem Wasserbade geschah in üblicher Weise, wobei sich der Salzrückstand zuerst gelb, dann dunkler, bis orangerot, färbt.

Über die hierbei stattfindende Doppelchloridbildung finden

sich in der Literatur mehrere Angaben: Fritsche[1]) erwähnt ein Salz 2 KCl, $FeCl_3 + H_2O$, dgl. Neumann[2]). Neuerdings fanden Hinrichsen und Sachsel[3]), daß im Temperaturintervall 0°—60° Eisenchlorid und Natriumchlorid eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen (kein Doppelsalz) Eisenchlorid und Kaliumchlorid das rote Doppelsalz $FeCl_3 \cdot 2\,KCl \cdot H_2O$ bilden, bei Zusatz von mehr Kaliumchlorid ebenfalls Mischkristalle. Sie bemerkten dabei keine Erhöhung der Löslichkeit des Eisenchlorides.

Für den Zweck dieser Untersuchung genügte es, zu konstatieren, daß bei Anwesenheit von Alkalichlorid Eisenchlorid durch Eindampfen in mäßiger Wärme nicht basisch wird. Nachdem nämlich der Salzrückstand mit dem Glasstab oberflächlich zerrieben, kürzere oder längere Zeit erhitzt und so die vorhanden gewesene Säure praktisch verjagt war, wurde mit wenig Wasser aufgenommen, in dem sich alles klar löste, da keine Überhitzung stattgefunden hatte. Nach Überspülen der Flüssigkeit in einen Meßkolben und Zusatz von $\frac{n}{10}$-Natriumhydroxyd im Überschuß wurde zur Marke aufgefüllt, durchgemischt und durch ein trockenes Filter filtriert. In einem aliquoten Teile des Filtrates wurde die noch vorhandene Menge freien Alkalis titrimetisch bestimmt und nun die beim Eindampfen der Ferrilösung zurückgebliebene Säuremenge berechnet. Aus letzterer ergab sich dann diejenige äquivalente Menge Essigsäure, welche beim Zusatz des Natriumazetats zur schwach salzsauren Chloridlösung gebildet wird. Die Ergebnisse habe ich tabellarisch zusammengestellt.

Versuchsreihe I.

Nr.	Angewandt g Fe	Zugesetzt		Dauer d. Erhitzens nach Eindampf. u. Zerreib.	Gefunden g HCl	das entspr. g $C_2H_4O_2$
		g KCl	ccm HCl (1,124)			
1	0,1520	0,5	1	5 Min.	0,018	0,029
2	0,3040	1	2	10 „	0,031	0,052
3	0,1520	2	1	10 „	0,022	0,036
4	0,1520	2	1	10 „	0,022	0,036
5	0,1520	4	1	10 „	0,035	0,058
6	0,3040	6	2	20 „	0,050	0,083
7	0,1520	2	1	30 „	0,022	0,036
8	0,1520	1	1	0 „	0,194	0,330

[1]) J. f. prakt. Ch. (n. Flge) 18, 483.

[2]) B. B. 1885, 2890; Dammer, Handb. d. anorg. Ch. III, 314.

[3]) Z. phys. Ch. 1904, 81—99.

Die zurückbleibenden Mengen Chlorwasserstoffsäure sind hiernach bei zweckmässigem Arbeiten (Nr. 1—7) durchaus nicht groß; sie schwanken etwas nach den vorhandenen Chloridmengen (Nr. 1, 2, 3, 5, 6), — nehmen aber nicht in gleichem Maaße wie letztere zu —, ferner nach der Dauer des Erhitzens, welch letzterer Einfluß innerhalb gewisser Grenzen aber nur wenig in Betracht kommt (Nr. 3, 7). Ein längeres Erhitzen des Rückstandes als 5 Minuten ist überflüssig, bei zu langer Dauer desselben kann sich am Rande der Schale sogar ein Hauch wasserunlöslichen basischen Chlorides bilden.

Gering sind dementsprechend auch die gebildeten äquivalenten Essigsäuremengen (Spalte 7), und die Säurekonzentration der Ferrilösung wird, bei der erforderlichen Verdünnung, eine minimale.

Ich fahre nunmehr in der Beschreibung der Ausführung des Azetatverfahrens selbst fort: Nach Zusatz des Natriumazetates und Verdünnung der tiefrotbraunen Lösung wird durch Erhitzen die Ausfällung des basischen Ferriazetates bewirkt. Letzteres wurde nie direkt durch Glühen an der Luft in Oxyd verwandelt und gewogen, da es stets alkalihaltig bleibt, sich auch nur langsam verglühen läßt, sondern in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und geglüht.

Man erhitzt bei der Ausfällung des basischen Ferriazetates zur Vermeidung sich an der Schalenwandung festsetzender Krusten die Schale mit der Flüssigkeit nur allmählich und mit kleiner Flamme, und zwar nur den Boden der Schale. Bei zu starkem Erhitzen der Schalenwandung kann sich der Niederschlag in letztere sonst förmlich einbrennen. Um ein Stoßen zu vermeiden, rührt man vor dem Ausflocken des basischen Azetates und während desselben fleißig. Der Niederschlag ist zuerst recht voluminös, wird aber durch das Rühren dichter und setzt sich in kurzer Zeit ab, so daß man, ohne ihn aufzuwirbeln, die überstehende Flüssigkeit rasch durch ein Filter abgießen kann. Bei zu langem Erhitzen oder sonst inkorrekt verlaufener Fällung erhält man schlecht filtrierende Lösungen und schleimige Niederschläge, besonders auch beim Vorhandensein von zuviel freier Essigsäure. Bezüglich des Auswaschens gilt das früher bei den allgemeinen Betrachtungen Gesagte (S. 4 u.). Der Grad der Verdünnung war in allen Fällen ähnlich, 300—400 ccm, in einem Falle (Tab. II, Nr. 16) 550 ccm; er spielt innerhalb dieser Grenzen keine Rolle.

Versuchsreihe II.

Angewandt: 20 ccm = 0,1520 g Fe, entspr. 0,2173 g Fe_2O_3; zugesetzt 0,5 g KCl;
oder: 40 ccm = 0,3040 g Fe, entspr. 0,4346 g Fe_2O_3; zugesetzt 1,0 g KCl.

Nr.	Angewandt auf 1 Atom Fe		Verhältnis d. angew. Natriumazetatmenge zur angew. Essigsäuremenge v =	Gefunden g Fe_2O_3	Differenz g
	Moleküle $NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$	Moleküle $C_2H_4O_2$			
1	3,20	0,24	30,0	0,2173	± 0,0000
2	3,20	0,67	10,9	0,2170	— 0,0003
3	3,20	1,14	7,1	0,2157	— 0,0016
4	3,20	1,82	4,0	0,2155	— 0,0018
5	3,20	3,41	2,1	0,2163	— 0,0010
6	3,20	6,58	1,1	0,2146	— 0,0027
7	4,54	1,89	5,5	0,2172	— 0,0001
8	4,54	3,47	3,0	0,2173	± 0,0000
9	4,54	5,05	2,0	0,2166	— 0,0007
10	6,14	0,30	46,0	0,2171	— 0,0002
11	6,14	1,89	7,4	0,2171	— 0,0002
12	6,14	3,47	4,6	0,2171	— 0,0002
13	6,14	6,64	2,1	0,2170	— 0,0003
14	6,14	9,80	1,4	0,2176	+ 0,0003
15	8,81	13,03	1,5	0,2174	+ 0,0001
16	6,67	0,27	55,6	0,4342	— 0,0004
17	13,35	25,82	1,2	0,2149	— 0,0024

Die Ausfällung des Eisens war demnach in den Fällen 1, 2, 7, 8, 10—16 als quantitativ anzusehen.

Man erkennt, daß dies vor allem von dem Verhältnisse v abhängt. In keinem Falle der quantitativen Abscheidung darf v kleiner als 1,4 werden, bezogen auf kristallisiertes Natriumazetat und reine Essigsäure. Zum Vergleiche sei das Molekularverhältnis dieser beiden Verbindungen angegeben; bezogen auf kristallisiertes Natriumazetat: v = 2,15; bezogen auf wasserfreies Salz: v = 1,37. Obiger Wert v = 1,4 gilt aber nur bei Gegenwart bis zum doppelten der theoretisch erforderlichen Menge Natriumazetat, während für geringere Mengen etwa v = 2,15 die untere Grenze bildet. Wendet man gar nur die theoretisch erforderliche Menge des Salzes an, so bleibt schon bei bedeutend größerem v, z. B. 7,1, Eisen in Lösung. Man erkennt sehr deutlich die abschwächende Wirkung des überschüssig vorhandenen Natriumazetates auf die freie Essigsäure; die zulässige Menge der letzteren ist somit abhängig von der des angewandten Natriumsalzes.

Zum Vergleiche seien hier die Angaben Jewetts herangezogen. Er variierte das Verhältnis v gleichfalls, aber nur mittelst der angewandten Gewichtsmengen Essigsäure, die bei seinen Versuchen im allgemeinen ziemlich große sind. Da das Gesamtvolumen dabei stets 300 ccm betrug, war 1 Vol.-Proz. = 3 ccm. 1 ccm der von ihm benutzten Essigsäure vom spezifischen Gew. 1,044 enthält rund 0,339 g $C_2H_4O_2$. Die angewandte Natriumazetatmenge betrug stets 2 g. Daraus ergibt sich folgende Umrechnung:

Zugesetzt Essigsäure i. Vol.-Proz.:	d. entspr. ccm Ess. vom spez. Gew. 1,044:	d. entspr. g $C_2H_4O_2$	also Verhältn. v, für 2 g $NaC_2H_3O_2 + 3\,H_2O$
0,33	1	0,34	5,9
1	3	1,02	2,0
2	6	2,03	1,0
3	9	3,05	0,7
4	12	4,07	0,5
5	15	5,09	0,4

Hiernach sind die von Jewett angewandten Essigsäuremengen ziemlich groß, teilweise sogar so groß, daß bei ihnen nach meinen Erfahrungen die Ausfällung des Eisens keine quantitative mehr sein kann (von $v \lessapprox 1$ ab). Nach Jewett liegt aber bei der Trennung des Eisens von Mangan, bezw. Zink der günstigste Fall bei einem Gehalte von 4 Vol.-Proz. Essigsäure, entsprechend $v = 0{,}5$. Ein Grund für diese widersprechenden Befunde läßt sich bei der kurzen Beschreibung von Jewetts Arbeitsweise kaum angeben.

Das Verhältnis v ist ferner auf die Temperatur von Einfluß, bei der die hydrolytische Spaltung des neutralen Ferriazetates vollständig ist. War außer der primären gar keine freie Essigsäure vorhanden (Nr. 1, 16), so bildet sich der Niederschlag schon bei 60°; mit steigendem Säuregehalt rückt die erforderliche Temperatur dem Siedepunkte immer näher. Zum Teile mußte man bis zum Sieden erhitzen (3, 4, 9, 15, 17); zum Teile, bei den höchsten Säuregehalten, war sogar kürzeres oder längeres Kochen nötig (5, 6). Nur in den ersten Fällen erscheint nach dem Absitzen des Niederschlags die überstehende Flüssigkeit völlig farblos, sonst schwach gelblich, bis hellrotbraun. Da bei zu kleinem v der höhere Essigsäuregehalt durch Erhöhung der Fällungstemperatur schädlich wirken würde,

muß man bei Anwesenheit von mehr Säure auch den Natriumazetatzusatz vergrößern. Nach Versuchsreihe II, Nr. 1, 2 genügt allerdings schon die theoretische Menge Salz zur Ausfällung des Eisens. Zweckmäßig wendet man aber einen Überschuß an, der jedoch wiederum nicht unnötig gesteigert zu werden braucht, was nur das Auswaschen der Eisen- und der in den Filtraten abzuscheidenden Metallniederschläge erschweren würde. Beim praktischen analytischen Arbeiten, wo die Menge des vorhandenen Eisens nur angenähert bekannt ist, empfiehlt es sich allerdings, einen gewissen Überschuß zuzusetzen, nach Brunck die doppelte bis anderthalbfache Menge Natriumazetat Dabei sucht man mit einem Minimum freier Essigsäure auszukommen und begnügt sich mit der primär vorhandenen Menge oder setzt außerdem nur ganz wenig zu, so daß die gesamte Menge der vorhandenen freien Essigsäure, bei Anwesenheit der $1^1/_2$—2fachen Menge Natriumazetat auf keinen Fall mehr als $^4/_5$—$^2/_5$ der letzteren beträgt d. h. v im Minimum 0,9 bezw. 1,8 ist. Am besten trifft man die richtigen Verhältnisse, wenn man in angegebener Weise die Ferrilösung auf dem Wasserbade eindampft und die zuzusetzende Menge Natriumazetat, wenn nötig, nach dem Lösen in Wasser ganz schwach ansäuert.

2. Die Trennung des Eisens von Mangan.

Die Ausführung des Azetatverfahrens erfolgte wie bei 1; nur wurde der Kaliumeisenchloridlösung vor dem Eindampfen noch ein abgemessenes Volumen einer Manganchlorürlösung zugesetzt. Letztere war folgendermaßen dargestellt worden: Kaliumpermanganat wurde durch längeres Erwärmen mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zersetzt, dann die Lösung stark konzentriert, mit Kaliumhydroxyd neutralisiert, stark verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Der abgeschiedene Schwefel und ev. gebildete Sulfide von Kupfer, Blei, Nickel, Zink wurden abfiltriert, der Schwefelwasserstoff im Filtrate durch Kochen verjagt, in der heißen Lösung etwas reines, frisch gefälltes Mangankarbonat suspendiert, zur Ausfällung von Aluminium und Eisen, und im Filtrat hiervon das Mangan mit Brom und Ammoniak als höheres hydratisches Oxyd gefällt. Durch wiederholtes Dekantieren mit heißem Wasser wurde die Hauptmenge des Alkalichlorides entfernt,

dann der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst und bis zum Verschwinden des Chlorgeruches gekocht, nun abermals gefällt und das Auflösen und Fällen nochmals wiederholt. Die letzte Fällung geschah mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd. Nun wurde der größere Teil des braunen Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure gelöst, der Rest zugefügt, gekocht und der geringe Rückstand von der Lösung des gereinigten und neutralen Manganochlorides abfiltriert[1]). Die Gehaltsbestimmung der Manganlösung geschah a) nach der Volhardschen Mangansulfatmethode[2]), b) nach der Sulfidmethode[3]), wobei das Mangan direkt als Mangansulfür oder nach dem Glühen an der Luft und Behandeln mit Schwefelsäure als Sulfat gewogen wurde. Letztere Arbeitsweise macht die beim Glühen des Schwefelmangans mit Schwefel im Wasserstoffstrome erforderliche Apparatur entbehrlich. Die Mangansulfatmethode kommt nur als endgültige Bestimmungsmethode in Betracht, während zur Trennung, besonders nachdem die Fällung des Mangans als höheres hydratisches Oxyd von verschiedenen Seiten in mancher Hinsicht als unzuverlässig, wenn nicht ganz unbrauchbar befunden worden ist[4]), als beste Methode die Fällung als Schwefelmangan dient, das vor allem auch völlig alkalifrei zu erhalten ist. Diese Fällung wird bedeutend erleichtert, wenn man nach der Vorschrift von Olsen, Clowes und Weidmann[5]) verfährt, nach denen die Fällung durch Eintragen der Manganlösung in einen großen Überschuß von farblosem Schwefelammonium und längeres Erhitzen erfolgen soll; zugleich heben sie hervor, daß der Niederschlag stark geglüht werden und nach dieser Operation rein grün aussehen muß. Zweckmäßig ist es jedenfalls, das Mangansulfür nach dem Wägen zur Kontrolle in Sulfat überzuführen[6]). — Die Filtrate von der Schwefelmanganfällung wurden stets konzentriert und auf Mangan geprüft, davon aber immer frei befunden. Die Gehaltsbestimmung der Manganlösung nach den beiden angegebenen Methoden ergab Resultate, deren Über-

[1]) vgl. Austin u. Gooch, Z. anorg. Ch. 17. 264.

[2]) ebenda; Treadwell, a. a. O., II, 89; Friedheim u. Brühl, Z. anal. Ch. 38, 687 (1898).

[3]) Fresen, a. a. O., I, 257; Treadwell, II, 90, 92.

[4]) vgl. bes. Friedheim u. Brühl, g. a. O., 701, 710.

[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1622—27; Chem. C.-Bl. 1905, I, 468.

[6]) v. Buchka, a. a. O., II, 84.

einstimmung praktisch als vollständig zu bezeichnen ist: 1 ccm = 0,0070842 g Mn.

Bei den nunmehr ausgeführten Eisenmangantrennungen nach dem Azetatverfahren wurde bei den Versuchen III nur das Eisen, unter IV auch Mangan bestimmt.

Versuchsreihe III.

Angewandt: 20 ccm Eisenchloridlös. = 0,1520 g Fe, entspr. 0,2173 g Fe_2O_3; bei Nr. 33: 40 ccm.
20 ccm Manganchlorürlös. = 0,1417 g Mn; entspr. 0,2242 g Mn S.

Nr.	Zugesetzt		Gefunden	Differenz
	g $NaC_2H_3O_2 + 3\,H_2O$	g $C_2H_4O_2$	g Fe_2O_3	g
18	1,2	—	0,2173	± 0,0000
19	1,2	—	0,2173	± 0,0000
20	1,2	0,07	0,2170	— 0,0003
21	1,2	0,13	0,2159	— 0,0014
22	1,2	0,30	0,2161	— 0,0012
23	1,2	1,10	0,2146	— 0,0027
24	1,7	0,30	0,2172	— 0,0001
25	1,7	0,60	0,2173	± 0,0000
26	2,3	—	0,2171	— 0,0002
27	2,3	0,30	0,2171	— 0,0002
28	2,3	0,60	0,2171	— 0,0002
29	2,3	1,10	0,2170	— 0,0003
30	2,3	1,60	0,2176	+ 0,0003
31	3,3	2,00	0,2174	+ 0,0001
32	5,0	—	0,2171	— 0,0002
33	5,0	—	0,4348	+ 0,0002
34	5,0	4,10	0,2148	— 0,0025

Versuchsreihe IV.

Nr.	Angewandt		Zugesetzt		Vol. ccm	Gefunden		d. entspricht	
	g Fe	g Mn	g $NaC_2H_3O_2 + 3\,H_2O$	g $C_2H_4O_2$		g Fe_2O_3	g MnS	g Fe	g Mn
35	0,1520	0,1417	1,7	—	400	0,2177	0,2236	0,1523	0,1412
36	0,1520	0,1417	2,3	0,6	400	0,2171	0,2250	0,1519	0,1421
37	0,2280	0,0238	2,3	0,3	500	0,3252	0,0385	0,2275	0,0243
38	0,0152	0,1181	0,5	0,1	300	0,0223	0,1865	0,0156	0,1178

Das ausgewogene Eisenoxyd wurde durch die scharfe Reaktion der oxydierenden Schmelze mit Soda und Salpeter auf einen Gehalt an Mangan geprüft. In vielen Fällen war letzteres

nur durch eine schwache, grünlichblaue Färbung der Schmelze erkennbar (besonders deutlich erst mit der Lupe). Die Niederschläge bei 18, 19, 34 enthielten eine deutliche Spur Mangan, die bei 20—23, 26, 27, 32, 33 kaum nachweisbare Spuren; die übrigen waren manganfrei. In den Filtraten von den Eisenhydroxydfällungen war niemals Mangan nachweisbar. Die Versuche 22, 23, 34 wurden nur angeführt, um zu zeigen, daß auch bei größerem Säuregehalte der Lösung als dem zulässigen, d. h. in den Fällen, wo etwas Eisen gelöst bleibt, der Niederschlag trotzdem schon Mangan zurückhält. Unabhängig ist der Erfolg der Trennung von dem Verhältnisse der zu trennenden Gewichtsmengen Eisen und Mangan; denn es gelang, sowohl viel des ersteren von geringen Mengen des letzteren zu trennen, als auch vor allem der umgekehrte Fall. Hervorgehoben sei, daß in allen Fällen das Auswaschen des basischen Ferriazetates ein sorgsames sein muß und immerhin einige Zeit dauert.

Bei Versuchsreihe IV wurde auch das Mangan bestimmt. Die betr. Manganverbindung, in der dasselbe zur Wägung gelangte, wurde wieder gelöst und auf einen etwaigen Eisengehalt untersucht. Die Bestimmung des Mangans geschah folgendermaßen: Die schwach essigsaure Lösung wurde stark konzentriert, unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, zur Verhütung der Abscheidung oxydischer Manganverbindungen. Dann wurde das Mangan in früher angegebener Weise als Schwefelmetall bestimmt.

Die Trennung des Eisens von Mangan ist innerhalb ziemlich weiter Grenzen in bezug auf Natriumazetat- und Essigsäuregehalt der Lösung möglich, praktisch sogar bei allen Verhältnissen v, bei denen das Eisen quantitativ ausfällt. Bei den Versuchen Nr. 18, 19, 32, 33, 37 enthielt das Eisenoxyd zwar qualitativ nachweisbare, aber keine wägbaren Mengen Mangan.

Das Resultat dieser Untersuchung lehrt, daß man die Verhältnisse von der Fällung mit Ammoniumazetat nur mutatis mutandis auf die mit Alkaliazetat übertragen darf.

Bevor eine kurze Vorschrift zur zweckmäßigen Ausführung des Azetatverfahrens bei der Eisenmangantrennung gegeben wird, sei nochmals darauf hingewiesen, daß durch das vorherige Eindampfen der sauren Ferrilösung und Wiederaufnehmen mit Wasser eine stets gleich-

mäßig schwach saure Flüssigkeit erhalten wird, im Gegensatz zu den sonst meist üblichen Neutralisationsverfahren. — Die Arbeitsweise gestaltet sich demnach am einfachsten wie folgt: Die Eisenmanganchloridlösung wird, unter Zusatz von ca. 0,35 g Kaliumchlorid auf 0,1 g Eisen, in einer geräumigen Schale auf dem Wasserbade eingedampft, darauf der Rückstand oberflächlich zerrieben, noch einige Minuten erhitzt und dann in 10—20 ccm Wasser gelöst. Man braucht mit dem Verjagen der freien Säure nicht übermäßig behutsam zu verfahren; es soll sogar eine geringe Menge Säure zurückbleiben, zur späteren Bildung freier Essigsäure, wofür man dann letztere als solche nicht zusetzt. Hierauf gibt man zur konzentrierten Eisenlösung die doppelte bis anderthalbfache Menge des theoretisch erforderlichen Natriumazetats zu. Letzteres hatte man in Wasser gelöst und die Lösung, wenn nötig, schwach mit Essigsäure angesäuert. Nun verdünnt man mit Wasser, bei 0,2 g Eisen auf etwa 400 bis 500 ccm, erhitzt unter Umrühren auf 60—70°, bei welcher Temperatur sich der Niederschlag abscheidet, läßt absitzen, dekantiert möglichst vollständig, bringt den Niederschlag aufs Filter und wäscht mit heißem Wasser aus.

3. Die Trennung des Eisens von Nickel, Kobalt, Zink.

Es fragt sich nun, ob die Azetatmethode bei gleicher Ausführung auch zur Trennung des Eisens von Nickel, Kobalt, Zink anwendbar ist, oder ob die Bedingungen hierbei andere sein müssen.

Auch Nickel, Kobalt und Zink wurden in Form von Chloridlösungen angewandt, die folgendermaßen dargestellt waren:

I. Nickellösung: Nickelblech des Handels wurde in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, Kieselsäure, bezw. Silizium, zugleich mit dem abgeschiedenen Kohlenstoff entfernt und in die verdünnte, schwach saure Chloridlösung längere Zeit Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, zur Abscheidung ev. vorhandener Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe. Das Filtrat wurde nach starker Konzentration und Verjagen der Hauptmenge freier Säure schwach essigsauer gemacht und, unter mehrtägigem Stehenlassen, das Kobalt als Kaliumkobaltinitrit gefällt. Nachdem man sich von der Abscheidung sämtlichen Kobalts überzeugt hatte, wurde im Filtrate das Nickel mit Kaliumhydroxyd im Überschusse gefällt, nach dem Auswaschen in warmer Schwefelsäure gelöst, eingedampft und

die freie Säure abgeraucht. Die wässrige Nickelsulfatlösung wurde mit Ammoniakflüssigkeit in reichlichem Überschuß versetzt, darauf, unbekümmert um einen entstandenen nickel- und manganhaltigen Eisenhydroxydniederschlag, portionsweise in eine ammoniakalische, konzentrierte Ammoniumsulfatlösung eingetragen und elektrolysiert, bis die tiefblaue Farbe derselben in eine hellblaue übergegangen war; nunmehr wurde abermals Nickellösung zugegeben, wiederum elektrolysiert und dies, ev. unter Nachgießen von etwas Ammoniak, wiederholt. Auf diese Weise wurden auf einer Drahtnetzelektrode jedesmal 4—5 g Nickel abgeschieden. Da sich dasselbe als noch eisenhaltig erwies, wurde es in Salpetersäure gelöst, in Sulfat übergeführt und die Lösung abermals in gleicher Weise elektrolysiert. Das nunmehr völlig eisen- und manganfreie Nickel wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und durch wiederholtes Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure in Chloridlösung verwandelt. Der Gehalt der Nickellösung wurde durch eine Reihe elektrolytischer Bestimmungen ermittelt, deren Resultate folgenden Durchschnittswert ergaben: 1 ccm = 0,007263 g Ni.

II. Kobaltlösung: Als Ausgangsmaterial diente metallisches Kobalt in kompakter Form, das schon an sich nur sehr wenig Nickel enthielt. Die Abscheidung des Siliziums und des Kohlenstoffs, sowie der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe geschah wie beim Nickel. Dann erfolgte im Filtrate die Ausfällung des Kobalts als Kaliumkobaltinitrit. Letzteres wurde wiederholt mit einer 10prozentigen Kaliumazetatlösung dekantiert, dann, zur Entfernung wenigstens eines Teiles der Alkalisalze, mit kleinen Portionen kalten Wassers behandelt und in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Nun wurde eine schwach saure Kobaltsulfatlösung hergestellt, die in der beim Nickel angegebenen Weise der Elektrolyse unterworfen wurde, nur mit dem Unterschiede, daß die Konzentration der Lösung in bezug auf Kobalt geringer gewählt wurde als für Nickel. Gleichzeitig wurden der Flüssigkeit mehrere Gramm Ammoniumsulfit zugesetzt, einmal zur Verhinderung der oxydischen Abscheidung des Kobalts, sowie zur Beschleunigung der Elektrolyse. Da die beim Kobalt gebliebenen Mengen Eisen und Mangan der Arbeitsweise gemäß nur ganz geringe waren, erwies sich das metallische Kobalt schon nach der ersten elektrolytischen Abscheidung als rein, und es diente nun, in gleicher Weise

wie Nickel, zur Darstellung einer Chloridlösung: 1 ccm = 0,005841 g Co.

III. Zinklösung: Umgeschmolzenes, reinstes Elektrolytzink (von Brunner, Mond u. Co.; mit 99,95 Proz. Zn.) wurde mit einer unzureichenden Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure in Lösung gebracht, der Rückstand abfiltriert und die Lösung nochmals auf einen Gehalt an fremden Metallen untersucht. Die Gehaltsbestimmung erfolgte a) durch Ausfällung als basisches Karbonat und Wägen als Oxyd, b) durch Elektrolyse der mit karbonatfreier Kalilauge in geringem Überschuß versetzten Lösung. Hiernach hatte die Zinklösung folgenden Durchschnittsgehalt: 1 ccm = 0,005212 g Zn.

Die Ausführung des Azetatverfahrens geschah nun in gleicher Weise wie bei der Trennung von Eisen und Mangan. Die Bestimmung des Nickels und Kobalts in den Filtraten erfolgte durch Fällung mit Kaliumhydroxyd, oberflächliches Auswaschen, Überführen des Niederschlages in Sulfat und elektrolytische Abscheidung der Metalle. Da sich bei der Konzentration der essigsauren Kobaltlösungen ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße wie beim Mangan, braune oxydische Verbindungen an der Schalenwandung absetzen, wurden auch hier vor der Konzentration die Filtrate mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert. Waren geringe Mengen Eisen mit ins Filtrat gegangen, so mussten sie beim Zusatz von Ammoniak zur Doppelsulfatlösung vor der Elektrolyse ausfallen. Die Bestimmung des Zinks geschah in üblicher Weise als Oxyd. Auch die Filtrate von den Eisenhydroxydfällungen sowie die Eisenoxydniederschläge, letztere nach feinstem Zerreiben und Auflösen in rauchender Salzsäure, wurden auf Nickel etc. geprüft.

Versuchsreihe V.

Das Volumen betrug in allen Fällen 300—400 ccm.

1. Angewandt: 0,2175 g Fe; 0,1470 g Ni;
   Zugesetzt: 2,3 g krist. Natriumaz., 0,57 g Essigsäure;
   Gefunden: 0,3109 g Fe_2O_3, entspr. 0,2175 g Fe; 0,1467 g Ni.
2. Angewandt: 0,0304 g Fe; 0,1470 g Ni;
   Zugesetzt: 0,5 g krist. Natriumaz.; — Essigsäure;
   Gefunden: 0,0436 g Fe_2O_3, entspr. 0,0305 g Fe; 0,1467 g Ni.
3. Angewandt: 0,1140 g Fe; 0,1168 g Co;
   Zugesetzt: 1,7 g kr. N., 0,1 g Ess;
   Gefunden: 0,1635 g Fe_2O_3, entspr. 0,1144 g Fe; 0,1172 g Co.

4. Angewandt: 0,1520 g Fe; 0,0584 g Co;
   Zugesetzt: 2,3 g kr. N., 0,18 g Ess.;
   Gefunden: 0,2166 g Fe_2O_3, entspr. 0,1515 g Fe; 0,0581 g Co.
5. Angewandt: 0,1520 g Fe; 0,1042 g Zn;
   Zugesetzt: 2,3 g kr. N., 0,57 Ess.,
   Gefunden: 0,2171 g Fe_2O_3, entspr. 0,1519 g Fe; 0,1302 g ZnO, entspr. 0,1046 g Zn.
6. Angewandt: 0,1520 g Fe; 0,1042 g Zn;
   Zugesetzt: 1,2 g kr. N., 0,06 Ess.;
   Gefunden: 0,2167 g Fe_2O_3, entspr. 0,1516 g Fe., 0,1292 g ZnO. entspr. 0,1038 g Zn.

Die Eisenniederschläge waren gänzlich rein bis auf Spuren Kobalt bei 3 und Spuren Zink bei 5.

Die Versuche zeigen, dass die Trennung des Eisens von Nickel, Kobalt und Zink nach dem Azetatverfahren bei einmaliger Ausführung ebenfalls gut gelingt, und zwar unter gleichen Verhältnissen wie bei der Eisenmangantrennung. Dies widerlegt zugleich Jewetts Angaben, besonders bezw. der Anwesenheit von Nickel und Kobalt. Nach ihm ist im letzteren Falle eine Wiederholung des Azetatverfahrens unerlässlich; ebenso verlangen dies die Angaben vieler Handbücher und sonstige Abhandlungen. Am weitesten geht in dieser Forderung allerdings Borgström[1]), der gar von einer 4—8maligen Wiederholung spricht.

2. Die Fällung des Eisens als basisches Ferriformiat.

Allgemeines.

Außer den Salzen der Essigsäure sind auch die andrer organischer Säuren zur Abscheidung des dreiwertigen Eisens in Form von basischem Ferrisalz empfohlen worden, so besonders die bernsteinsauren und ameisensauren Salze. Vor allem verdient das Formiatverfahren, auf das kürzlich Borgström (a. a. O.) wieder hinwies, besonderes Interesse, da sich bei ihm sowohl die Bestimmung des Eisens als auch der im Filtrat befindlichen Metalle ziemlich einfach gestaltet[2]). Borgström verlangt zwar ein Wiederauflösen des basischen

[1]) Bull. d. la comm. géol. de Finlande 1903, Nr. 14, 73; Ch. Ztg. Rep. 1904, 353; Ch. C. Bl. 1905, I, 1667.

[2]) Beim Succinatverfahren muss man die im Filtrate vorhandenen Metalle erst mit Schwefelammonium abscheiden, ehe man sie trennen kann.

Ferriformiates und Wiederholung der Fällung; indessen legten es die von mir bei der Prüfung der Azetatmethode gemachten Erfahrungen nahe, zu versuchen, ob nicht auch bei Anwendung ameisensaurer Salze eine vollständige Trennung durch einmalige Ausführung der Operation zu erreichen sei. Die Anwendung von Ammoniumformiat, anstatt des Natriumsalzes, schien dabei von Vorteil zu sein: Denn wenn bei der Fällung Alkalisalze ausgeschlossen wurden, so konnte der Niederschlag nach Entfernung allen Ammoniumchlorids ohne Schwierigkeit direkt durch Glühen in Oxyd übergeführt werden. Ferner zersetzen sich bekanntlich sowohl Ameisensäure als auch ihre Salze beim Eindampfen mit Schwefelsäure leicht; man braucht daher im Filtrate zur Trennung und Bestimmung der noch vorhandenen Metalle nicht erst eine Fällung mit Kaliumhydroxyd oder Schwefelammonium einzuschalten, sondern dampft das Filtrat mit Schwefelsäure ab, wobei alle vorhandenen Formiate und Chloride in Sulfate übergehen. Das hierbei gebildete Ammoniumsulfat stört nicht; es ist sogar bei der Fällung des Zinks als Schwefelzink bei Anwendung der Treadwellschen „Aussalzmethode“ [1]) nötig, ebenso bei der ev. auszuführenden elektrolytischen Abscheidung von Nickel und Kobalt.

Wenn also die Abscheidung des Eisens als basisches Formiat und die Trennung von Mangan, Nickel etc. an sich keine Schwierigkeiten boten, so stellte die Anwendung dieser Methode eine Vereinfachung des Analysenganges dar.

Der erste, der diese Ausfällung des dreiwertigen Eisens zur Trennung von Eisenoxydul und „allen anderen basischen Oxyden, welche mit der Ameisensäure neutrale und leichtlösliche Salze bilden“, vorschlug, war, soweit ich die Literatur rückwärts verfolgen konnte, J. W. Doebereiner [2]). Er schreibt, unter dem Titel „Noch ein Mittel zur Scheidung des Eisenoxyds von dem Eisenoxydul und anderen Basen“, wie folgt: „Wenn man Eisenchlorid oder ein Eisenoxydsalz mit einer Auflösung von ameisensaurem Natrium vermischt und die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so entsteht ein ockergelber Niederschlag von basischem, ameisensauren Eisenoxyd, und die überstehende Flüssigkeit enthält viel freie Ameisensäure, worin sich nur noch sehr wenig Eisenoxyd aufgelöst

[1]) a. a. O., II, 109.

[2]) J. f. prakt. Ch. [1], 1, 371 (1833).

befindet, und welches sich vollends als basisches Salz ausscheidet, wenn man ein wenig Ammoniak zusetzt, d. h. soviel, daß die freie Säure nicht ganz gesättigt wird, dann mit Wasser verdünnt und nochmals zum Sieden erhitzt". Nach Doebereiner enthält der bei 100° getrocknete Niederschlag 76,1% Fe_2O_3.

Über Verbindungen von Eisen mit Ameisensäure macht Scheurer-Kestner[1]) folgende Angaben: Frisch gefälltes Eisenhydroxyd löst sich ziemlich leicht in Ameisensäure[2]); es lassen sich durch Auskristallisieren gelbe glänzende Kristalle von der Zusammensetzung $Fe_2(CHO_2)_6 + H_2O$ darstellen. Es ist sogar möglich, lösliche basische Salze zu erhalten, wenn man die Ameisensäure zu einem Überschusse von Eisenhydroxyd zusetzt. Näheres über Zusammensetzung und Verhalten dieser basischen Salze gibt er nicht an. Ferner stellte Scheurer-Kestner Ferriformiat dar, $Fe(CHO_2)_2 + 2\,H_2O$, am besten durch Auflösen von metallischem Eisen in wässriger Ameisensäure in der Wärme. Die wässrige Lösung des erhaltenen kristallisierten Ferroformiates zersetzt sich schnell an der Luft, wenn sie keine freie Ameisensäure enthält: es scheidet sich Eisenoxyd ab und in der Lösung bildet sich Ferriformiat. Läßt man die Ferriformiatlösung an der Luft kochen, so bildet sich ein braungelber Niederschlag, ein basisches Ferriformiat von der Zusammensetzung $Fe_2(CHO_2)(OH)_5$. Auch Ferrisalze mit zwei Säuren stellte Scheurer-Kestner dar, sowohl solche mit Ameisensäure und Salpetersäure, als auch Ferrichloroformiate und ein Ferridichloroformiat. — Basisches Ferriformiat erhielt er nur indirekt, durch Kochen der neutralen Ferroformiatlösung an der Luft, wobei wohl anzunehmen ist, daß neben Eisenoxyd primär lösliches Ferrisalz entsteht, das nun basisch wird. Betreffs dieses Punktes sei eine Unklarheit in Fehlings Handwörterbuch der Chemie[3]) erwähnt, wo es heißt, Scheurer-Kestner habe durch Kochen der Lösung des neutralen Oxydsalzes ein basisches Salz von der Zusammensetzung $Fe_2(CHO_2)_6 + 5\,Fe_2(OH)_6$ erhalten, während derselbe nur schreibt[4]): „en faisant bouillir

[1]) Ann. chim. phys. [3] 68, 482ff.

[2]) Entgegen Gerhardt (Traité de Chim. organ.), nach dem dieses in Ameisensäure nur wenig löslich ist.

[3]) I, 371.

[4]) a. a. O., 480.

le formiate ferreux", ferner[1]) „si l'on fait bouillir le formiate ferreux en contact avec l'air, nous avous vu qu'il se forme un précipité brun-jaune qui est constitué par un formiate basique".

Schulze[2]) griff Doebereiners Vorschlag der Fällung des Eisens mit Alkaliformiat wieder auf. Er gibt an, daß das basische Ferriformiat leichter auswaschbar sei als das Azetat. Außerdem findet sich noch, ohne nähere Angaben, meist im Anschlusse an die Beschreibung des Azetatverfahrens, in verschiedenen Lehrbüchern der analytischen Chemie erwähnt, daß man statt des Natrium- oder Ammoniumazetates mit gleichem Erfolge die entsprechenden ameisensauren Salze verwenden könne. Neuerdings empfahl L. H. Borgström (a. a. O.) nach einer abfälligen Kritik das Azetatverfahrens wieder das Formiatverfahren, besonders zur Analyse von Meteoreisen, also bei der Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt. Sonst verfährt er wie üblich: Er neutralisiert die Ferrilösung in gewöhnlicher Weise, versetzt mit Ammoniumformiat, verdünnt und erhitzt zum Sieden. Von einer zuerst unvollständigen Fällung des Eisens und der Notwendigkeit eines Ammoniakzusatzes erwähnt er nichts. Nach ihm genügt eine zweimalige Fällung des Eisens zur Trennung desselben von Nickel und Kobalt.

In folgendem sollen nun die bei der Fällung des basischen Ferriformiates sich abspielenden Vorgänge näher untersucht, gleichzeitig die für die Ausfällung günstigsten Bedingungen festgestellt, die Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge ermittelt und endlich das Verfahren bezüglich seiner Brauchbarkeit zur Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink geprüft werden.

Experimentelles.

1. Die Ausfällung des basischen Ferriformiates.

Zunächst wurde ermittelt, ob die Abscheidung des basischen Ferriformiats auf gleiche Weise wie die des basischen Azetates möglich war. Die angewandte Eisenchloridlösung war in gleicher Weise hergestellt worden, wie S. 7 beschrieben. 1 ccm = 0,007601 g Fe, bei späteren Versuchen 1 ccm = 0,004055 g Fe.

---

[1]) a. a. O., 483.

[2]) Ch. C. Bl. 1861, 3. Diese Arbeit war mir leider nicht zugänglich. Vgl. Fresen, a. a. O., I, 173; De Koninck-Meineke, a. a. O., I, 587.

Die Herstellung einer schwach sauren Ferrilösung geschah wiederum durch Eindampfen auf dem Wasserbade, unter Zusatz eines indifferenten Salzes zur Doppelsalzbildung. In den Fällen, wo Ammoniumformiat zur Abscheidung des Eisens diente, wurde Ammoniumchlorid zugesetzt, ebenfalls 2 Moleküle auf 1 Atom Eisen. Nach Neumann[1]) entsteht beim Zusatz von Ammoniumchlorid zu einer stark salzsauren Eisenchloridlösung das Salz $2\ NH_4Cl + FeCl_3 + H_2O$. Das gleiche Salz führt Fritsche[2]) an, der es durch Verdunsten einer sehr stark konzentrierten gemischten Lösung neben Schwefelsäure darstellt. Nach Graham-Otto[3]) entstehen allerdings nur Salmiakkristalle, die durch wechselnde Mengen Eisenchlorid gefärbt sind, keine wirklichen Doppelsalze.

Die beim Eindampfen mit Ammoniumchlorid zurückbleibenden Mengen Chlorwasserstoffsäure sind nicht größer als bei Anwendung von Kaliumchlorid. — Die Darstellung des Ammoniumformiates erfolgte synthetisch, durch Neutralisation von Ammoniakflüssigkeit mit wässeriger Ameisensäure, unter Benutzung von Lackmuspapier[4]). Die dargestellte Ammoniumformiatlösung enthielt in 1 l 200 g NH_4CHO_2.

Die weitere Arbeitsweise war analog der beim Azetatverfahren. Die Eisenammonium- bezw. Eisenkaliumchloridlösung wurde nach dem Eindampfen wieder mit Wasser aufgenommen und neutrales Formiat zugesetzt, auf 1 Fe mindestens 3 Mol. NH_4CHO_2 oder $NaHCO_2$, in einigen Fällen außerdem ein bestimmtes Volumen $\frac{n}{1}$-Ameisensäure. Die schwach sauren Ferriformiatlösungen färben sich tiefrot, werden nur beim Verdünnen entsprechend heller, während die mehr freie Ameisensäure enthaltenden Lösungen von vornherein viel heller, etwa honiggelb gefärbt sind und erst beim Erhitzen nach der Verdünnung dunkler rot werden.

Die verdünnte Lösung wurde also erhitzt bis zur Bildung eines Niederschlages, unter gleichzeitigem Rühren. Die überstehende Flüssigkeit war wasserhell bis gelblichrot gefärbt. Der Niederschlag wurde nach dem Absetzen wiederholt dekantiert und dann aufs Filter gebracht. Als Waschflüssigkeit

[1]) B. B. 1885, 2890. Lieb. Ann. 244, 329.
[2]) J. prakt. Ch. 18, 483.
[3]) Ausführl. Lehrb. d. anorg. Ch., 5. Aufl., 4, 615.
[4]) Bei Anwend. von Methylorange tritt der Farbenumschlag zu spät ein.

diente eine heiße Formiatlösung (1– 2 g Ammonium-, bezw. Natriumformiat in 1 l), da man bei Anwendung von reinem Wasser häufig ein gelbliches Filtrat erhält.

Es seien zuerst nur die bei Anwendung von Ammoniumformiat erhaltenen Resultate angeführt: Hier konnte der Niederschlag direkt geglüht und gewogen werden, wobei man gut tut, denselben vor dem Einäschern des Filtrates möglichst von letzterem zu entfernen und erst einige Zeit vorsichtig im bedeckten Tiegel zu erhitzen, ehe man stark glüht. Sonst tritt, besonders bei größeren Mengen Niederschlag häufig ein Verlust ein, indem einzelne Teile zu feinem Pulver zerstäuben und herausgeschleudert werden. Nach dem Wägen befeuchtet man zweckmäßig das Eisenoxyd mit Salpetersäure und glüht und wägt nochmals; es wurde dann, aber nur bisweilen, eine geringe Gewichtsveränderung beobachtet.

Je nach den bei der Fällung herrschenden Verhältnissen erhielt man folgende Resultate:

a) Bei Anwendung von nur reichlich 3 Mol. NH_4CHO_2 auf 1 Atom Fe entstand, auch bei Abwesenheit größerer Mengen freier Ameisensäure, kein Niederschlag, selbst bei längerem Kochen nicht, abgesehen von einem dünnen braunen Häutchen auf der Flüssigkeitsoberfläche; nur färbte sich die Flüssigkeit mit steigender Temperatur dunkler rotbraun. Dabei war das Verhalten der Lösung unabhängig vom Verdünnungsgrade. Die theoretisch erforderliche Menge Ammoniumformiat genügt also nicht, die Hydrolyse des neutralen Ferriformiates herbeizuführen.

b) Der Einfluß überschüssig zugesetzten Ammoniumformiates in wachsender Menge, bei Anwendung von im ganzen 4—9 Mol. auf 1 Atom Eisen, ohne besonderen Säurezusatz, zeigt sich, vor allem durch Erniedrigung der Fällungstemperatur des basischen Ferriformiates. Zusatz freier Ameisensäure erhöht diese Temperatur entsprechend wieder, oder verhindert, wenn zu groß, die Ausfällung ganz. — In der folgenden Tabelle (S. 26) sind nur die absichtlich zugesetzten Mengen freier Ameisensäure angeführt, die geringen primär vorhandenen nicht berücksichtigt:

In keinem Falle wurde alles Eisen ausgefällt. Die Differenzen zwischen den einzelnen Werten bewegen sich aber in engen Grenzen. Man erkennt, daß zur Bildung des Niederschlags eine bestimmte Mindestkonzentration der

Versuchsreihe I.

Angewandt: 20 ccm Eisenchloridlösung = 0,1520 g Fe, entspr. 0,2173 g Fe_2O_3;
bei Nr. 12: 15 ccm Eisenchloridlösung = 0,1140 g Fe, entspr. 0,1629 g Fe_2O_3.

Nr.	Zugesetzt		d. i. auf 1 Atom Fe		Volumen	Gefunden	Differenz
	g NH_4CHO_2	g CH_2O_2	Moleküle NH_4CHO_2	Moleküle CH_2O_2	ccm	g Fe_2O_3	
1	0,75	—	4,4	—	400	0,2140	— 0,0033
2	0,75	—	4,4	—	125	0,2121	— 0,0052
3	1	—	5,8	—	400	0,2146	— 0,0027
4	1	—	5,8	—	200	0,2138	— 0,0035
5	1	0,3	5,8	2,4	400	0,2132	— 0,0041
6	1	0,5	5,8	4,0	250	0,2139	— 0,0034
7	1	1	5,8	7,9	400	0,2119	— 0,0054
8	1,5	—	8,7	—	400	0,2149	— 0,0024
9	1,5	0,5	8,7	4,0	600	0,2133	— 0,0040
10	1,5	1	8,7	7,9	400	0,2116	— 0,0057
11	0,40	—	3,0	—	500	keine Fällung	— 0,2173
12	0,75	—	4,4	—	800	„	— 0,1629

Flüssigkeit an Ammoniumformiat erforderlich ist, bei der angewandten Menge Eisen etwa 0,7 g NH_4CHO_2 in 400 ccm (auf 1 Atom Fe mindestens 4 Mol. Salz in 400 ccm). Merkwürdigerweise wurde dabei beobachtet, daß bei kleinerem Gesamtvolumen, und zwar in den Fällen ohne besonderen Säurezusatz (Nr. 2 u. 4), die Farbe des Niederschlags heller war und die Fällungstemperatur niedriger lag als in den übrigen Fällen. Da die angewandte Menge Ammoniumformiat die gleiche blieb, war die Konzentration der Lösung in bezug auf dieses Salz entsprechend gewachsen.

c) Es fragte sich nun, ob die Niederschläge auch hellere Farbe zeigten, wenn man diese größere Konzentration nicht durch Verringerung des Gesamtvolumens sondern durch Vergrößerung der zugesetzten Salzmenge herbeiführte. Das Gesamtvolumen betrug durchgängig 400 ccm; doch wurden die Mengen Ammoniumformiat nach und nach für 1 Atom Eisen bis zu 12–24 Mol. erhöht, also bei 0,15 g Eisen bis zu 2—4 g Salz angewandt. War schon die Farbe der bei 8 und 10 gefällten Niederschläge heller gewesen, so ging sie bei steigender Salzmenge ins Ockergelbe über. Dabei sind die hellfarbigen

Niederschläge viel feinflockiger als die rotbraunen und zeigen große Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen; erst nach längerem Erwärmen und öfterem Durchgießen durchs Filter geben sie klare Filtrate. Auch die Fällungstemperatur sinkt hierbei ganz bedeutend: Bei sofortigem Erwärmen der Ferrilösung nach dem Formiatzusatze fallen die Niederschläge schon bei etwa 40° aus; lässt man die verdünnte Lösung, ehe man erhitzt, etwa $^1/_4$ Stunde stehen, so trübt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung eines ebenfalls lehmfarbigen, mehligen Niederschlages. Die Abscheidung des Eisens ist aber gleichfalls keine quantitative; es blieben bis zu 0,02 g Fe_2O_3 in Lösung. Offenbar hängt die Bildung dieser verschiedenfarbigen Niederschläge nur von obiger Salzkonzentration ab; denn ein Zusatz freier Ameisensäure bei der Fällung, der Reihe nach für 2 g NH_4CHO_2: 0,5—2 g CH_2O_2

3 g „ : 0,5—2,5 g „

4 g „ : 2—3 g „

brachte keine Veränderung hervor.

Die Tatsache, daß trotz Anwendung eines sehr großen Überschusses von Ammoniumformiat selbst bei Abwesenheit größerer Mengen freier Säure Eisen gelöst bleibt, findet dadurch, daß die Ameisensäure eine stärkere Säure ist als die Essigsäure, keine genügende Erklärung), da bei dem Sulfatverfahren (vgl. S. 2) das Eisen sogar in rein mineralsaurer Lösung quantitativ fällbar ist; auch eine Wirkung von durch Dissoziation aus ameisensaurem Ammonium entstehender freier Ameisensäure ist nicht anzunehmen, da die Erscheinungen bei Anwendung von Natriumformiat die gleichen waren.

d) Die mit letzterem Salz ausgeführten Versuche ergaben ganz die gleichen Resultate wie Doebereiner angibt, der ebenfalls Natriumformiat benutzte. Auch er erwähnt, daß die Ausfällung ohne besondere Hilfsmittel keine quantitative ist, und daß der Niederschlag eine ockergelbe Farbe zeigte, ein Beweis, daß er mit großem Überschusse von Natriumformiat gearbeitet hat.

e) Doebereiner erwähnt nun gleichzeitig, daß die Ausfällung des Eisens quantitativ wird, wenn man die Lösung fast neutralisiert. Als Neutralisationsmittel empfiehlt er Ammoniak. Es entsteht also in der alkalisalzhaltigen Lösung eine gewisse Menge Ammonsalz, die störend wirken kann, da man bei Anwesenheit größerer Mengen Alkalisalz im

Filtrate noch vorhandene Metalle häufig zuerst mit Alkalihydroxyd oder -Karbonat fällen wird. Auch aus diesem Grunde empfiehlt es sich, zur Fällung des Eisens Ammoniumformiat anzuwenden, anstatt des Natriumsalzes, wodurch jene Fällung mit Alkalihydroxyd überflüssig wird.

Nicht zu empfehlen wäre es, den Ammoniak vor der Fällung der Hauptmenge des Eisens zuzusetzen, da dann die bei der Hydrolyse des Ferriformiates gebildete Ameisensäure nicht berücksichtigt würde. Vielmehr wurde am einfachsten folgendermaßen verfahren: Die Fällung der Hauptmenge des Eisens geschah wie unter b bezw. a angegeben. Freie Ameisensäure wurde aus bekannten Gründen nunmehr überhaupt nicht zugesetzt. Nach dem Erhitzen bis zur Bildung eines Niederschlages wurde tropfenweise stark verdünnte Ammoniakflüssigkeit (2 %) zugesetzt, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagierte. Dann wurde unter Umrühren noch kurze Zeit erhitzt, ohne zu kochen, und absitzen gelassen. Ein Überhitzen der Schalenwandungen wird auch hier zweckmäßig vermieden (vgl. S. 10).

Nach dem Ammoniakzusatze zeigen sich deutliche Veränderungen, besonders in den Fällen, wo ein rotbrauner Niederschlag entstanden war, also bei geringerer Ammoniumformiatkonzentration. Vorher gelblich gefärbte Lösungen werden wasserhell; der Niederschlag wird dichter, setzt sich besser ab und lässt sich sehr leicht filtrieren und auswaschen. Dagegen zeigt sich kaum eine Veränderung in den Fällen, wo lehmfarbige Niederschläge entstanden waren. Aber auch hier ist die Fällung quantitativ geworden.

Die Bestimmung des Eisens als Oxyd geschah unter den früher angegebenen Vorsichtsmaßregeln. Das Dekrepitieren beim Erhitzen ist nur bei den dunkleren Niederschlägen der Fall; sie geben nach dem Glühen ein glänzendes, fast schwarzes Oxyd. Die ockergelben Niederschläge, welche beim Erhitzen nicht dekrepitieren, geben nach dem Abkühlen ein rotes, mattes, erdiges Oxydpulver. Dazwischen bestehen aber auch Übergänge. Als Belege seien folgende Bestimmungen angeführt (Tab. s. S. 29):

2. Die Untersuchung der verschiedenartigen bei der Ausfällung entstehenden Niederschläge von basischem Ferriformiat.

Es war nicht ausgeschlossen, daß die bei 1, c entstandenen ockergelben Niederschläge von basischem Eisensalz

Versuchsreihe II.

Angewandt: 40 ccm Ferrilösung = 0,1622 g Fe;
bei Nr. 5: 60 „ „ = 0,2436 g „ .

Nr.	Zugesetzt		Vol.	Farbe des Niederschlags	Gefunden	Entspr.	Differenz
	g NH_4CHO_2	d. i. auf 1 Atom Fe Mol. Salz	ccm		g Fe_2O_3	g Fe	
1	0,75	4,1	400	rotbraun	0,2312	0,1617	— 0,0005
2	1	5,4	400	„	0,2319	0,1622	± 0,0000
3	2,5	13,5	400	gelblichbraun	0,2313	0,1618	— 0,0004
4	3,5	18,9	400	lehmfarben	0,2309	0,1615	— 0,0007
5	2	7,2	500	rotbraun	0,3474	0,2430	— 0,0006

gar kein reines basisches Ferriformiat waren, sondern vielleicht basisches Chlorid oder Salze mit zwei Säuren, ähnlich den von Scheurer-Kestner erwähnten. Es wäre dann allerdings vielleicht anzunehmen gewesen, daß für diese Fälle bei der quantitativen Bestimmung zu wenig Eisen gefunden worden wäre, infolge Verflüchtigung von Eisenchlorid beim Glühen Immerhin war diese Frage zu erörtern. Die erhaltenen Niederschläge wurden daher sorgfältig ausgewaschen, vom Filter gespritzt und nun entweder kalt in Salpetersäure gelöst oder mit Sodalösung gekocht, der Rückstand abfiltriert und das Filtrat nach dem Abkühlen mit Salpetersäure angesäuert. In beiden Fällen konnte mit Silbernitrat kein Chlor nachgewiesen werden. Obige Vermutung bestätigte sich also nicht.

Wenn die Vorgänge bei der Ausfällung des basischen Ferriformiates analog denen beim Azetatverfahren verlaufen, muß der Zusatz des neutralen Formiates zur Eisenchloridlösung folgende Umsetzung bewirken:

1. $FeCl_3 + 3\ NH_4CHO_2 = Fe(CHO_2)_3 + 3\ NH_4Cl$.

Das neutrale Ferriformiat erfährt nun eine mit der Temperatur zunehmende hydrolytische Spaltung, deren einfachste Formulierung folgende ist:

2. $Fe(CHO_2)_3 + 2\ H_2O = Fe(CHO_2)(OH)_2 + 2\ CH_2O_2$.

Es fragt sich aber, ob gerade dieses basische Salz entsteht; vielleicht werden, entsprechend der verschiedenen Farbe der Niederschläge, Salze von verschiedener Basizität gebildet. Über diesen Punkt mußte am einfachsten die Ermittelung der

Verhältnisse Fe: CHO_2 bezw. Fe_2O_3: CH_2O_2 in den verschiedenen Niederschlägen Aufschluß geben, die ja die gleichen bleiben müssen, solange die Niederschläge nur Wasser verlieren.

In der nach Gleichung[1]) entstandenen Verbindung $Fe(CHO_2)(OH)_2$ sind auf 1 Fe auch 1 CHO_2 enthalten, oder es kommen auf 1 Fe_2O_3 2 CH_2O_2. Nach Doebereiner ist das von ihm gefällte und bei 100° getrocknete ockergelbe basische Formiat, auf die heute gebrauchten Atomgewichte umgerechnet[2]): $Fe_2(CHO_2)_6 + 2\,Fe_2O_3$; obiges Verhältnis ist hier 1 Fe_2O_3 : 2 CH_2O_2 oder 1 Fe : 1 CHO_2[2]). In dem von Scheurer-Kestner erhaltenen basischen Ferriformiat $Fe_2(CHO_2)(OH)_5$ oder $Fe_2(CHO_2)_6 + 5\,Fe_2(OH)_6$ besteht das Verhältnis 1 Fe_2O_3 : 1 CH_2O_2 oder 2 Fe : 1 CHO_2.

Die von mir selbst angestellten Versuche zur Ermittelung des genannten Verhältnisses in den verschiedenen früher erhaltenen Niederschlägen beruhten im Prinzipe auf folgender Arbeitsweise: Die vorsichtig getrockneten Niederschläge wurden allmählich bis zur Rotglut erhitzt, unter gleichzeitiger Oxydation des entweichenden Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd und Bestimmung des letzteren. Der Glührückstand entsprach dann dem in dem Niederschlage enthalten gewesenen Eisenoxyd; aus der gefundenen Menge Kohlendioxyd ergab sich die vorhanden gewesene Menge Ameisensäure, und schließlich durch Differenz das beim Erhitzen aus dem Niederschlage ausgetriebene Wasser. Die Untersuchung wurde auf alle Niederschläge ausgedehnt; dieselben wurden erhalten durch Fällen verschieden großer Volumina Eisenchloridlösung, entsprechend 0,5—1 g Eisen, in beschriebener Weise unter genügender Verdünnung mit wechselnden Mengen Ammoniumformiat, und zwar zum Teil unter Zusatz von etwas Ammoniak, zum Teil ohne solchen, so daß entweder das Eisen quantitativ gefällt wurde oder noch etwas gelöst blieb. Da die Ameisensäure bestimmt werden sollte, mußte hier das Dekantieren und Auswaschen mit reinem Wasser erfolgen, ohne Ammoniumformiatzusatz. Nach dem Auswaschen wurden die

---

[1]) Fehling, a. a. O., I, 371.

[2]) Dabei nimmt D. an, dass ein beim Glühen d. Niederschlags entstehender Gewichtsverlust nur in Ameisensäure besteht, ohne die Bildung von Wasser aus im Niederschlage vorhandenen Hydroxylgruppen zu berücksichtigen.

Niederschläge in kleinere, flache Schalen gespritzt. Das Trocknen erfolgte bei allen gleichmäßig, durch Verdampfen der über den Niederschlägen stehenden Flüssigkeit bei 60° und darauffolgendem Stehenlassen der noch naßen Niederschläge über Schwefelsäure, bis sie zusammenschrumpften und rissig wurden. Die Bestimmung des Eisenoxydes und der Ameisensäure erfolgte in der gleichen Substanzmenge. Letztere wurde im Porzellanschiffchen in einem vorher ausgeglühten Rohre aus schwer schmelzbarem Glase im getrockneten und von Kohlendioxyd befreiten Luftstrom bis zur hellen Rotglut erhitzt. In dem Schiffchen blieb Eisenoxyd zurück, während das in Freiheit gesetzte Kohlenoxyd über eine ebenfalls im Glasrohr befindliche 6 cm lange Schicht von vorsichtig erhitztem Palladiumasbest geleitet wurde. An das Glasrohr schloß sich zunächst ein Chlorkalziumrohr an zur Absorption des gebildeten Wassers. Durch dasselbe war vorher längere Zeit ein Kohlensäurestrom, darauf ein Luftstrom geleitet worden. Auf das Trockenrohr folgte ein Geißler'scher Kaliapparat zur Kohlensäurebestimmung; an diesen schloß sich ein Fläschchen mit Palladiumchlorürlösung an, zur Kontrolle der völligen Oxydation des Kohlenoxyds. Die Substanz wurde längere Zeit im Luftstrom geglüht und dann darin abkühlen gelassen. In einigen Fällen wurde auch im Sauerstoffstrome erhitzt, aber ohne Änderung des Resultates:

a) Die ohne Ammoniakzusatz gefällten Niederschläge enthielten:

80,5—81,2 2 % Fe_2O_3, 6,3—6, 6 % CH_2O_2, 12,2—13,2 % H_2O; das Verhältnis Fe_2O_3: CH_2O_2 betrug demnach: 12,3: 1—12,7 : 1.

b) Die unter Ammoniakzusatz gefällten Niederschläge enthielten:

81,8—83,6 % Fe_2O_3, 6,3—7 % CH_2O_2, 10,1—11,9 % H_2O; das Verhältnis Fe_2O_3: CH_2O_2 betrug demnach: 12,0:1—13,0:1.

Die bei a untersuchten Niederschläge waren von rötlichgelbbrauner bis ockergelber Farbe [1]), die bei b untersuchten dunkelrotbraun bis ockergelb. Eine Änderung in der Zusammensetzung scheint also durch den Ammoniakzusatz nicht herbeigeführt zu werden; ebenso besteht kaum ein Unterschied

[1]) Dunklere Niederschläge, ohne Ammoniakzusatz gefällt, werden beim Dekantieren mit Wasser nach und nach gänzlich gelöst, sodass für diesen Fall keine Werte zu ermitteln waren.

zwischen den verschiedenfarbigen Niederschlägen bezüglich der Größe des Verhältnisses Eisenoxyd: Ameisensäure, dasselbe beträgt vielmehr im Mittel für alle Fälle 12,5 : 1. Die Niederschläge sind also weit basischerer Natur, als obiger Formel 1 (S. 29) entspräche.

Die Bestimmung dieses Verhältnisses gab noch keinen genügenden Aufschluß über die Zusammensetzung und so keine Erklärung für die Verschiedenheit der Eigenschaften der gebildeten Niederschläge. Es wurde nunmehr versucht, ihre ungefähre Konstitution zu ermitteln. Da beim Trocknen der wirkliche Wassergehalt derselben verändert wird, handelte es sich besonders um die Bestimmung des letzteren. Zu diesem Zwecke wurde festgestellt, wieviel Wasser frisch gefälltes Eisenhydroxyd beim Trocknen in angegebener Weise verliert. Durch Erhöhung des Wassergehaltes um den gleichen Betrag wurden nunmehr durch Rechnung die wahren prozentualen Wassergehalte der basischen Ferriformiatniederschläge und daraus ihre Zusammensetzungen ermittelt. Dieselben können natürlich nur unter der Annahme Geltung haben, daß der Wasserverlust stets gleich groß ist. Die Zusammensetzung der Niederschläge ergaben sich dann zu: 71 bis 75,5 Proz. Fe_2O_3, 5,5 bis 6,1 Proz. CH_2O_2 und 18,6 bis 23,4 Proz. H_4O. Daraus wurden für die einzelnen Bestandteile der Niederschläge folgende einfachste molekulare Verhältnisse berechnet:

Die Nied. enthalten:	Fe_2O_3	CH_2O_2	H_2O	oder:	Fe	CHO_2	(OH)	überschüss. O
a) dunkelrotbraune:	3,5	1	7,7		7	1	16,4	1,8
	4	1	8,6		8	1	18,7	2,4
b) mittelfarbige:	4	1	10		8	1	21	1
c) ockergelbe:	4	1	11		8	1	23	—
	3,5	1	9,5		7	1	20	—
	3,9	1	10,6		7,8	1	20,2	—

Es konnten natürlich nur Näherungswerte angegeben werden. Man erkennt aber, daß die dunkler gefärbten Niederschläge wasserärmer sind, als bei Sättigung aller 3 Valenzen des Eisens nur durch Ameisensäurereste und Hydroxylgruppen der Fall sein dürfte, während die ockergelben genügend der letzteren zur Erfüllung dieser Bedingung enthalten. Auch ist nach

obigem die Zusammensetzung der Niederschläge keine ganz konstante, aber in den betr. Gruppen einander ähnliche. Alle enthalten aber nur einen geringen Teil derjenigen Menge Ameisensäure, die zur Bildung von $Fe(CHO_2)(OH)_2$ nötig wäre. Aus früher Gefundenem ergibt sich hingegen, daß erst ein Niederschlag in der Lösung entsteht, wenn man mindestens die zur Bildung jener Verbindung $Fe(CHO_2)(OH)_2$ erforderliche Menge Ammoniumformiat zugesetzt hatte. Man kann also annehmen, daß in der Tat zuerst dieses der Formel entsprechende ameisensäurereiche basische Ferriformiat entsteht, dann aber zerfällt, und zwar, je nach der Konzentration der Lösung in Bezug auf überschüssig vorhandenes Ammoniumformiat, in dunklere wasserärmere Verbindungen oder in ockergelbe mit der theoretisch erforderlichen Menge Hydroxylgruppen, wobei in den mittelfarbigen Niederschlägen Übergänge bestehen. Bei diesem sekundären Zerfall des Salzes $Fe(CHO_2)(OH)_2$, wobei mehrere Moleküle desselben zur Konstituierung eines einzigen mit höherer Molekulargröße zusammentreten, wird eine beträchtliche, ungefähr immer gleich große Menge Ameisensäure frei. Dadurch wird auch erklärt, warum die Ausfällung des Eisens ohne Ammoniakzusatz niemals quantitativ verlief. Letzterer war eben erforderlich zur Neutralisation der freiwerdenden Ameisensäure.

Charakteristisch ist an der Zusammensetzung der dunkleren Niederschläge die Leichtveränderlichkeit der Hydratationsstufen. Die eingetretene Anhydrisierung ist ähnlich der beim Ferrihydroxyd beobachteten[1]): Reines Hydroxyd $Fe(OH)_3$ läßt sich bekanntlich kaum erhalten, da es unter den verschiedensten Bedingungen zerfällt, z. B. schon beim Stehen unter Wasser, hierbei Verbindungen wie $FeO(OH)$ oder $Fe_2O(OH)_4$ oder $Fe_4O_3(OH)_6$ bildend. Die verschiedene Farbe der Formiatniederschläge läßt sich nach dieser Anschauung vielleicht als durch verschiedenartige Kondensation hervorgerufen ansehen, so daß die Molekulargröße der mannigfachen Verbindungen auch verschieden groß ist; ähnlich erklärte kürzlich Nicolardot die verschiedene Färbung kolloidaler Lösungen der braunen Eisenoxydmodifikation[2]).

[1]) Graham-Otto, a a. O., IV, 558.

[2]) Compt. rend., 140, 310; ferner Ann. Chim. Phys. [8] 6334—93; Chem. C. Bl. 1905, II, 1660.

Zur Beantwortung der Frage, wie sich eine reine, von anderen Salzen völlig freie Ferriformiatlösung beim Erhitzen und wechselndem Zusatze von Ammoniumformiat verhält, seien noch folgende Versuche mitgeteilt: Zunächst wurde frisch gefälltes Eisenhydroxyd nach dem Auswaschen mit einer berechneten Menge Ameisensäure behandelt, wobei zwar eine tiefrotbraune Lösung entstand, ein reichlicher Teil aber ungelöst blieb. Erst bei Anwendung eines sehr großen Säureüberschusses löste sich alles Hydroxyd zu einer nunmehr honiggelben Flüssigkeit. Wegen der großen Schwierigkeit, bei irgend größeren vorhandenen Eisenmengen alles Hydroxyd in Lösung zu bringen, wurde davon abgesehen, das von Scheurer-Kestner beschriebene neutrale kristallisierte Ferriformiat darzustellen. Als Ausgangsmaterial diente vielmehr die erhaltene honiggelbe Flüssigkeit für die weiteren Versuche. Verdünnte man einen Teil dieser Lösung und erhitzte, so fiel kein Niederschlag aus; auch wenn man zu Eisenhydroxyd nur die theoretisch nötige Menge Ameisensäure zugefügt und längere Zeit digeriert, dann von Ungelöstem abfiltriert hatte, das Filtrat nun verdünnte und kochte, so entstand nur eine trübe, tiefrote Flüssigkeit. Erst bei Zusatz von Ammoniak zur stark verdünnten Lösung bis zur nur noch schwach sauren Reaktion erhielt man beim Erhitzen dunkel- bis hellrotbraune Niederschläge, die den früheren aus Eisenchloridlösung gefällten ganz ähnlich sind. Beim wiederholten Dekantieren mit heißem Wasser wurden sie aber schleimig und bildeten teilweise kolloidale Lösungen. Chemisch scheinen sie beim Kochen nicht verändert zu werden, gaben wenigstens bei dieser Operation keine Ameisensäure ab, unter event. Übergang in Hydroxyd, da die Lösung vor und nach dem Kochen gleichmäßig neutral reagierte, nicht sauer. Helle, ockergelbe Niederschläge konnten auf diesem Wege nicht erhalten werden; nur heller rotbraune bildeten sich, wenn man eine derart mit Ammoniak fast neutralisierte Lösung in eine viel Ammoniumformiat enthaltende Flüssigkeit eingoß, stark verdünnte und erwärmte.

Aus der Unveränderlichkeit der hier gebildeten Niederschläge beim Kochen geht hervor, daß sie Endzustände darstellen, was man auch von den früher durch direkte Fällung erhaltenen annehmen kann; denn die Zusammensetzung der auf die eben beschriebene Art dargestellten und in gleicher

Weise wie früher getrockneten Niederschläge war eine ganz ähnliche; sie enthielten 80—83 % Fe_2O_3, 7 % CH_2O_2, 10 –12 % H_2O; das Verhältnis $Fe_2O_3 : CH_2O_2$ betrug also 12 : 1. Eine genauere Konstitution läßt sich hier des unbekannten Wassergehaltes der Niederschläge wegen nicht ermitteln.

3. Die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink.

Nach Ermittelung der Bedingungen für die quantitative Ausfällung des basischen Ferriformiates war noch zu prüfen, ob unter gleichen Bedingungen auch die Trennung des Eisens von Mangan etc. gelang. — Es wurden die gleichen Metallchloridlösungen bei diesen Versuchen benutzt, wie beim Azetatverfahren[1]).

Wesentlich günstiger als in essigsaurer ist das Verhalten des Mangans in ameisensaurer Lösung, indem Manganoformiat selbst bei starker Konzentration der Lösung beim Erwärmen kaum zur Dissoziotion neigt. Für die übrigen Metalle kommt diese Erscheinung überhaupt nicht in Frage.

Bei der Fällung des basischen Ferriformiates mußte vor allem ein zu großer Ammoniakzusatz vermieden werden; schon ein momentaner Überschuß desselben an der Stelle, wo er mit der Metalllösung in Berührung kam, konnte schädlich sein, da dann die Gefahr bestand, daß hierdurch ausgefälltes Hydroxydul des noch vorhandenen Metalles, trotz eines Gehaltes der Flüssigkeit an freier Ameisensäure, nicht wieder in Lösung ging, indem es von dem Eisenniederschlag umhüllt und so der lösenden Wirkung der freien Säure entzogen wurde. Daher wurde stark verdünnte, 2 %ige Ammoniakflüssigkeit angewandt und unter Umrühren zugefügt, worauf noch kurze Zeit unter beständigem Rühren erhitzt wurde. Außer der nur noch schwach sauren Reaktion der Flüssigkeit hat man für den Punkt, wo man mit dem Ammoniakzusatz aufhören muß, folgendes Kennzeichen: Man setzt Ammoniak zu, bis sich das erste Wölkchen andersfarbigen Metallhydroxyduls bildet (bei Zink allerdings kaum wahrnehmbar, ohne daß man Gefahr läuft, unreine Eisenniederschläge zu erhalten. Höchstens Spuren Mangan konnten in letzteren nachgewiesen werden, aber auch durchaus nicht immer, andere Metalle niemals.

[1]) Vgl. SS. 7, 13, 17.

Im übrigen wurde bei der Abscheidung und Bestimmung des Eisens verfahren, wie früher angegeben. Die Bestimmung der anderen Metalle kann nun in allen Fällen sofort im Filtrate erfolgen. Mangan wurde als Schwefelmangan gefällt; man könnte die Manganlösung aber auch mit Schwefelsäure eindampfen und das Mangan nach dem Verjagen der Ammonsalze als Manganosulfat bestimmen. Zink kann man in der Ammonsalz enthaltenden Lösung nicht als basisches Karbonat fällen, sondern nur als Schwefelzink, und zwar entweder in ameisensaurer Lösung oder nach der Überführung der Formiate in Sulfate nach der später zu besprechenden „Aussalzmethode" von Treadwell. Nickel- und kobalthaltige Filtrate werden stark konzentriert, dann längere Zeit auf dem Sandbade mit Schwefelsäure digeriert, bis zum völligen Verschwinden der Chlorwasserstoffsäure. Dann wird die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht und Nickel und Kobalt elektrolytisch bestimmt.

Versuchsreihe III.

Das Volumen betrug, je nach den angewandten Eisenmengen, 200—400 ccm.

Nr.	Angewandt		Zugesetzt g NH_4CHO_2	Gefunden		d. entspricht	
1	0,1622 g Fe	0,1416 g Mn	0,75	0,2312 g Fe_2O_3	0,2236 g MnS	0,1617 g Fe	0,1412 g
2	0,1622 „ „	0,1770 „ „	1	0,2316 „ „	0,2800 „ „	0,1620 „ „	0,1768 „
3	0,1622 „ „	0,1416 „ „	2	0,2313 „ „	0,2243 „ „	0,1618 „ „	0,1417 „
4	0,1622 „ „	0,1770 „ „	3,5	0,2310 „ „	0,2793 „ „	0,1616 „ „	0,1764 „
5	0,0324 „ „	0,1416 „ „	0,35	0,0465 „ „	0,2239 „ „	0,0325 „ „	0,1414 „
6	0,1217 „ „	0,1453 „ Ni	0,6	0,1737 „ „	0,1450 „ „	0,1215 „ „	—
7	0,1622 „ „	0,1453 „ „	1,5	0,2322 „ „	0,1449 „ „	0,1624 „ „	—
8	0,1217 „ „	0,0584 „ Co	1,5	0,1734 „ „	0,0587 „ „	0,1213 „ „	—
9	0,1622 „ „	0,1168 „ „	0,6	0,2316 „ „	0,1173 „ „	0,1620 „ „	—
10	0,1217 „ „	0,0782 „ Zn	1,0	0,1734 „ „	0,1158 „ „	0,1213 „ „	0,0777 g
11	0,1217 „ „	0,1564 „ „	1,5	0,1733 „ „	0,2323 „ „	0,1212 „ „	0,1559 „

Wie die Versuche zeigen, ist der Erfolg der Trennung unabhängig von der Konzentration der Lösung in bezug auf Ammoniumformiat bei der Fällung, d. h. davon, ob hellere oder dunklere Niederschläge von basischem Eisensalz entstehen. Es wird sich empfehlen, die zuzusetzende Menge Ammoniumformiat nicht zu groß zu wählen, einmal weil die hellfarbigen Niederschläge schwerer filtrierbar sind und dann, weil die Überführung größerer Mengen Ammonsalz,

im Filtrat vom Formiatverfahren, in Sulfat schwieriger ist und länger dauert.

Zusammenfassung.

Aus der Untersuchung über die Abscheidung und Trennung des Eisens als basisches Ferriformiat geht folgendes hervor:

1. Dieselbe gelingt bei einmaliger Ausführung des Formiatverfahrens, aber unter wesentlich anderen Voraussetzungen wie beim Azetatverfahren. Abweichend von letzterem ist die Abscheidung des Eisens als basisches Formiat abhängig von einer gewissen Mindestkonzentration der Lösung in Bezug auf Ammonium- bezw. Alkaliformiat, die im Minimum 1 : 800 betragen soll, wobei auf 0,1 g Eisen stets mehr als 0,4 g neutrales Formiat vorhanden sein muß. Dabei ist aber die Abscheidung des Eisens erst vollständig, wenn man den Säuregehalt der Lösung durch Ammoniak stark herabdrückt; dies ist, außer der stärkeren Wirkung der Ameisensäure an sich, jedenfalls der Tatsache zuzuschreiben, daß das zuerst entstehende Produkt von der Zusammensetzung $Fe(CHO_2)(OH)_2$ noch weiter hydrolytisch gespalten wird und unter Entbindung von Ameisensäure in basischere Salze übergeht.

2. Gleichzeitig werden mit der Änderung der oben genannten Konzentration die Eigenschaften der entstehenden Niederschläge andere, derart, daß ihre Farbe mit steigender Salzkonzentration heller, bis ockergelb wird; dabei wird ihre Konsistenz feinflockig bis mehlig. Die dunkleren Niederschläge lassen sich ohne Schwierigkeit filtrieren, müssen aber vorsichtig erhitzt werden, da sie sonst stark dekrepitieren. Die hellen Niederschläge bleiben zuerst teilweise kolloidal gelöst, gehen leicht durchs Filter, lassen sich aber ohne Gefahr eines Verlustes glühen. Nach dem Glühen geben die dunkleren Niederschläge ein schwarzes, glänzendes, kompaktes, die hellen ein kirschrotes, mattes und erdiges Eisenoxyd, wobei zwischen beiden Übergänge bestehen.

3. Die Zusammensetzung dieser verschiedenfarbigen Niederschläge läßt sich von mehr oder minder stark kondensiertem basischen Formiat $Fe(CHO_2)(OH)_2$ ableiten. Die dunkleren Niederschläge enthalten dabei weniger Hydroxylgruppen, als zur Sättigung des Eisens erforderlich wären, haben also eine teilweise Anhydrisierung erlitten, was bei den lehmfarbigen Niederschlägen nicht der Fall ist.

4. Diese Resultate sind sowohl bei Anwendung von Ammonium- als auch Natriumformiat erhaltbar.

5. Bei der Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt, Zink nach dem Formiatverfahren schlägt man zweckmäßig folgende Arbeitsweise ein: Die Eisenchloridlösung wird in einer geräumigen Schale unter Zusatz von 2 Mol. Ammoniumchlorid auf 1 Atom Eisen auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand oberflächlich zerrieben und noch kurze Zeit erhitzt, mit wenig Wasser aufgenommen und die doppelte bis dreifache Menge des zur Ausfällung des Eisens theoretisch erforderlichen Ammoniumformiates zugesetzt. Hierauf wird verdünnt, aber nur soweit, daß der Gehalt der Lösung an Ammoniumformiat nicht kleiner wird als $^1/_{500}$ bis $^1/_{800}$, nun erhitzt, bis ein Niederschlag gebildet wird, und dann unter Umrühren stark verdünnte Ammoniakflüssigkeit tropfenweise zugesetzt, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagiert und das erste Wölkchen andersfarbigen Metallniederschlages sichtbar wird. Nun wird Erhitzen und Rühren noch kurze Zeit fortgesetzt, der Niederschlag absitzen gelassen, die nunmehr wasserhelle Flüssigkeit durch ein Filter gegossen und das basische Ferriformiat nach wiederholtem Dekantieren auf's Filter gebracht und mit heißer, stark verdünnter Ammoniumformiatlösung (0,1—0,2 %) ausgewaschen, dann getrocknet, möglichst vom Filter entfernt und nach Einäschern des letzteren zuerst im bedeckten Tiegel vorsichtig erwärmt und zum Schluß stark geglüht. Nach dem Wägen wird das Eisenoxyd mit Salpetersäure befeuchtet und zur Kontrolle nochmals geglüht und gewogen.

6. Die Anwendung des Ammoniumformiates empfiehlt sich deswegen, weil man in diesem Falle den Niederschlag direkt in wägbares Eisenoxyd überführen kann. Die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel etc. gibt nach dem Formiatverfahren ebenso gute Resultate wie nach dem Azetatverfahren, wenn man bei dem Ammoniakzusatze die nötige Vorsicht beobachtet. Das basische Ferriformiat ist sogar viel leichter auswaschbar als das basische Azetat. Ein spezifischer Vorzug des Formiatverfahrens gegenüber dem Azetatverfahren ist endlich der, daß man das Filtrat nur mit Schwefelsäure einzudampfen braucht, worauf sofort Trennung und Bestimmung der noch vorhandenen Metalle erfolgen kann.

II. Teil.

Trennung der zweiwertigen Metalle untereinander.

1. Trennung des Eisens und Mangans von Nickel und Kobalt auf Grund des verschiedenen Verhaltens ihrer Sulfüre gegen verdünnte Säuren.

Allgemeines.

Die Sulfüre des Eisens und Mangans sind beide in Säuren leicht löslich, im Gegensatz zu denen des Kobalts und Nickels, die, wenigstens von verdünnten Säuren, fast oder gar nicht angegriffen werden. Bekanntlich beruht auf diesem verschiedenen Verhalten ein älteres Verfahren zur Trennung des Eisens und Mangans von Nickel und Kobalt. Allerdings werden beim Behandeln eines Gemisches von Sulfüren des Nickels, Kobalts, Eisens und Mangans auch mit verdünnter Säure unter gewissen Bedingungen Nickel und Kobalt teilweise gelöst, während Mangan und besonders Eisen teilweise ungelöst bleiben können, so daß die Trennung in doppelter Hinsicht unvollständig ist. Daher findet man in neueren Lehrbüchern diese Trennungsmethode meist gar nicht mehr erwähnt. Vielmehr wird zur Trennung des Nickels und Kobalts von Mangan ebenfalls eine ältere und von Fresenius[1]) früher auch zur Trennung von Eisen vorgeschlagene Methode empfohlen, nämlich die Behandlung der stark essigsauren Metalllösung mit Schwefelwasserstoff bei Anwesenheit von viel Alkaliazetat. Die gleichfalls ältere Trennungsmethode von Gibbs[2]), Behandeln einer Chloridlösung des Nickels, Kobalts und Mangans mit Cyanwasserstoffgas, bei Anwesenheit von Natriumazetat und Zusatz von Schwefelnatrium, erfreut sich nur geringer Beliebtheit, offenbar vor allem des Arbeitens mit gasförmigen Cyanwasserstoff wegen. Auch die Trennung des Mangans als Oxyduloxydhydrat ist, nach den neueren Untersuchungen von Friedheim, nicht besonders zu empfehlen. Während man für die Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt noch zahlreiche andre Wege wählen kann, ist die Zahl und Güte der Verfahren zur Scheidung des

[1]) a. a. O., I, 579.

[2]) Z. anal. Ch. 3, 332 (1864); Fresen. I, 586.

Mangans von diesen beiden Metallen nicht groß. Aus letzterem Grunde sowohl als auch weil in der analytischen Praxis bisweilen der Fall vorliegt, Mangan und Eisen gleichzeitig von Nickel und Kobalt zu trennen, mußte es von Interesse sein, die zuerst genannte, früher häufiger angewandte Trennungsmethode, nämlich die Behandlung der Sulfide mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, nochmals eingehend zu studieren. Denn auch die älteren Werke von Rose und Fresenius beschränken sich auf allgemeine Angaben: Ersterer schreibt kurz vor[1]), die gefällten Sulfide mit verdünnter Säure zu behandeln, während Fresenius empfiehlt, sehr verdünnte Salzsäure zu benutzen und nach der Behandlung mit letzterer Schwefelwasserstoffgas einzuleiten; gleichzeitig hält er es für erforderlich, die Operation im Filtrate zu wiederholen, rät aber umgekehrt auch, die gewogenen Kobalt- und Nickelniederschläge auf Mangan und besonders auf Eisen zu prüfen. Später empfahl Mackintosh[2]) als für die Bestimmung von wenig Nickel und Kobalt in eisenreichen Substanzen (Magnetkiesen) genügend genaues Verfahren, die gefällten Sulfide mit 5 %iger Salzsäure zu behandeln, wobei Spuren Nickel und Kobalt in Lösung gehen und im Rückstand nur ganz wenig Eisen bleibt.

Das analytische Verhalten des Nickels und Kobalts ist insofern auffallend, als ihre Sulfide zwar aus einigermaßen mineralsaurer Lösung unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, dabei aber die mit Schwefelkali gefällten Schwefelmetalle in verdünnten Säuren gänzlich oder fast unlöslich sind. Dieses widersprechende Verhalten sucht Villiers[3]) durch die Annahme zu erklären, daß diese Sulfide bald nach ihrer Fällung eine Umwandlung in eine weniger lösliche Form erleiden, sich also im Augenblicke ihrer Fällung in einem anderen Zustande befinden, als wie wir sie kennen, er nennt diesen Zustand den protomorphen[4]), aus dem sie unter Verdichtung und Wärmeentbindung in den beständigeren übergehen, und in dem sie durch Säuren angreifbar sind. Nach Herz[5]) werden „Kobaltionen durch Schwefelwasserstoff aus nicht neutraler Lösung

[1]) Rose-Finkener, Handb. d. analyt. Chem., II, 131, 133, 145.
[2]) Z. anal. Ch. 27, 508 (1888); Lunge-Böckm., a. a. O., II, 330.
[3]) Compt. rend. 119, 1208, 1263.
[4]) eb., 120, 97.
[5]) Z. anorg. Ch. 27, 390.

deshalb nicht gefällt, weil das zunächst entstehende Sulfid selbst in ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure leicht löslich ist. Gefälltes Kobaltsulfid erleidet aber beim Stehen an der Luft eine Umwandlung; denn es läßt sich beim nachherigen Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure kein Lösungsvorgang (Geruch nach Schwefelwasserstoff) beobachten, nur durch Oxydation mittlerweile gebildetes Sulfat geht in Lösung.“ Andre Erklärungen[1]) der Unlöslichkeit der Schwefelmetalle des Kobalts und Nickels sind die, daß die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure so langsam vor sich gehe, daß sie nicht zur Beobachtung gelange, und ferner, daß die Sulfide zwar nur in der schwerlöslichen Form existieren, daß aber in den sauren Lösungen besonders hartnäckige Übersättigungserscheinungen in bezug auf die sich bildenden Sulfide auftreten. In jüngster Zeit haben Bruni und Padoa[2]) diese Erscheinungen experimentell untersucht, ohne vorläufig eine Erklärung dafür gefunden zu haben.

Ausführliche Untersuchungen über Bildung und Verhalten der genannten Metallsulfide in saurer Lösung hat besonders Baubigny[3]) angestellt. Er gibt an, daß durch Schwefelwasserstoff unter geeigneten Bedingungen nicht nur Kobalt, Nickel (und Zink), sondern teilweise auch Eisen aus Chlorür- oder Sulfatlösung gefällt werden kann. Die Arbeitsweise bei seinen Versuchen war folgende: Er sättigte die (meist konzentrierten) Metallösungen bei 0° mit Schwefelwasserstoff, schmolz dann den Kolben, worin sich die Lösung befand, zu und ließ nun stehen, entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erhitzung des verschlossenen Kolbens bis 100°, so daß auch die Spannung des über der Flüssigkeit befindlichen Gasvolumens mit in Wirkung trat. Die Versuchsdauer betrug mehrere Stunden bis Tage und noch länger. Nach Baubigny hängt die Bildung des Schwefelnickels ab von dem Verhältnis zwischen Metall- und Säuremenge, der Natur der Säure, der Temperatur, der Versuchsdauer, dem Sättigungsgrade der

---

[1]) Ostwald, Analyt. Ch., 147.

[2]) R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14, II, 525—28; Chem. C. Bl. 1906, I, 215.

[3]) Compt. rend., Bde. 94, 95, 105, 106, B. wollte einerseits prüfen, ob mittelst dieses Verfahrens eine Trennung von Nickel und Kobalt möglich sei, andrerseits die günstigsten Verhältnisse zur Trennung dieser Metalle von Zink ermitteln.

Flüssigkeit in bezug auf Schwefelwasserstoff und dem Verhältnis zwischen Flüssigkeits- und Gasvolumen. Aus Chlorürlösung fällt Sulfür schwerer als aus Sulfatlösung, unabhängig von physikalischen Einflüssen, denn die Erscheinungen sind sonst die gleichen wie bei dem Sulfat, nur ist die Umwandlung eine langsamere. Die gleichen Gesetze gelten für Kobalt: Der einzige Unterschied liegt in der verschiedenen Umwandlungsgeschwindigkeit der Salze in die Sulfüre; in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung fällt Schwefelkobalt leichter aus, in saurer das Nickel, wobei in letzterem Falle erwärmt werden muß.

Baubigny's Versuchsbedingungen[1]) und Arbeitsweise lassen sich allerdings beim praktischen analytischen Arbeiten kaum anwenden. Daher wurden auch bei den folgenden, von mir angestellten Versuchen möglichst allgemeine Bedingungen innegehalten, ebenfalls unter Berücksichtigung der verschiedensten Faktoren, wie Metall- und Säurekonzentration, Temperatur, Versuchsdauer, Einfluß andrer Salze, dgl. von Schwefelwasserstoff etc. Gleichzeitig sollte die Methode für die Anwendung von Clorwasserstoff- und auch von Schwefelsäure, ferner, zur möglichst erschöpfenden Behandlung der Frage, von Ameisensäure geprüft werden.

Experimentelles.

Benutzt wurden auf gleiche Weise, wie früher beschrieben, dargestellte Metalllösungen, und zwar wiederum Chloridlösungen, deren Gehalte folgende waren:

1 ccm Nickelchlorürlösung = 0,005665 g Ni.
1 ccm Kobaltchlorürlösung = 0,005150 g Co.
1 ccm Manganchlorürlösung = 0,007084 g Mn.
1 ccm Eisenchloridlösung = 0,005080 g Fe.

Außerdem wurden auch Metallsulfatlösungen benutzt, über deren Darstellung kurz Folgendes angegeben sei:

Nickelsulfatlösung: Elektrolytisch abgeschiedenes Nickel wurde nach Auflösen in Salpetersäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt und nach dem Verjagen der überschüssigen Säure in Wasser gelöst. Die Gehaltsbestimmung geschah auf elektrolytischem Wege: 1 ccm = 0,005360 g Ni.

---

[1]) B. stellte z. B. neutrales Kobalt- und Nickelsulfat dar durch Erhitzen der Salze auf 440°.

Kobaltsulfatlösung: In gleicher Weise. 1 ccm = 0,005460 g Co.

Mangansulfatlösung: Reine Chlorürlösung wurde mit Schwefelsäure eingedampft, die freie Säure abgeraucht und der Rückstand in Wasser gelöst: 1 ccm = 0,006103 g Mn.

Ferroammoniumsulfatlösung: Elektrolytisch abgeschiedenes Eisen wurde in wenig überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst. Zu der schwach sauren Ferrosulfatlösung wurde eine äquivalente Menge Ammoniumsulfat zugesetzt. Die erhaltene Lösung stellte zwar nicht absolut genau eine solche von Mohrschem Salze dar, aber doch eine ziemlich haltbare, reine Ferrosulfatlösung, was für die betr. Benutzung genügte. Der Gehalt der Lösung wurde, nach vorheriger Oxydation des Ferrosalzes, gewichtsanalytisch ermittelt. Dabei wurden die Eisenoxydniederschläge nach dem Wägen durch Schmelzen mit Soda etc. auf Schwefelsäure geprüft, davon aber frei befunden. 1 ccm = 0,005169 g Fe.

1. Trennung der Metallsulfide durch Behandeln mit Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure.

a) Verhalten der einzelnen Metallsulfide.

Um das Verhalten der einzelnen gefällten Sulfüre gegen verdünnte Säuren unter verschiedenen Verhältnissen zu prüfen, wurde zuerst mit einfachen Metalllösungen gearbeitet. Abgemessene Volumina der Chlorid- oder Sulfatlösungen, entspr. je etwa 0,1 g Metall, wurden bei verschiedener Verdünnung in der Siedehitze tropfenweise mit frisch bereitetem, schwach gelblichem Schwefelammonium bis zur vollständigen Fällung, aber in möglichst geringem Überschusse versetzt. Dann wurde zu der das Sulfid enthaltenden Flüssigkeit entweder sofort in der Wärme oder nach dem Abkühlen bei gewöhnlicher Temperatur Normalsalz- oder -schwefelsäure hinzugefügt. Die Sulfüre des Eisens und Mangans lösen sich in allen Fällen glatt auf. Der rückständige Schwefel enthielt nur in einigen Fällen geringe Mengen Eisen. Das rührt her von der Oxydation des an der Flüssigkeitsoberfläche mit der Luft in Berührung kommenden Schwefeleisens, dessen Zersetzungsprodukte, Eisenoxyd, Ferrisulfat und Schwefel[1]), in der sehr verdünnten Säure nur zum Teil oder gar nicht löslich sind. Diese mißliche Oxydation des Eisensulfürs wird vermieden,

[1]) Dingl. Pol. J. 192, 131.

wenn man in mäßiger Wärme fällt und längere Zeit absitzen läßt, ohne umzurühren.

Enthielten die Lösungen Nickel oder Kobalt, so wurde nach der Fällung in der Wärme oder Kälte Säure zugesetzt und fünf Minuten stehen gelassen. Da beobachtet wurde, daß sich die Sulfidniederschläge erst bei längeren Erhitzen und, besonders Kobalt, auch dann noch in ziemlich feinverteilter Form absetzten — entsprechend der bekannten Neigung der Metallsulfide, kolloidale Lösungen zu bilden —, wurden bei späteren Versuchen der Lösung vor der Fällung indifferente Salze, und zwar Ammonsalze zugefügt. Die mit Säure behandelten Sulfidniederschläge wurden abfiltriert und mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen[1]). Letzteres muß man anwenden, da sich sonst beim Prüfen des Waschwassers mit Schwefelammonium immer eine schwache Bräunung zeigt. Die Filtrate wurden mit Schwefelsäure eingedampft und ihr Gehalt an Nickel oder Kobalt elektrolytisch bestimmt. Je nach den Versuchsbedingungen waren die Resultate folgende: (s. unten- und nebenstehende Tab.)

Aus diesen Versuchen geht Folgendes hervor: Schwefelkobalt ist etwas leichter löslich als Schwefelnickel. Dagegen wirkt Schwefelsäure der gleichen Normalität etwas weniger lösend als Chlorwasserstoffsäure. Die Löslichkeit der Sulfüre

Versuchsreihe I:

Säurezusatz in der Wärme, direkt nach der Fällung.

Nr.	Angewandt	Vol. ccm	Zugesetzt ccm $\frac{n}{1}$ HCl	Zugesetzt ccm $\frac{n}{1}H_2SO_4$	b. Säurezusatz aufgelöst	entspr. Proz. d. angew. Menge
1	0,1030 g Co	100	9,5	—	0,0349	33,9
2	0,1030 „ „	200	9,5	—	0,0284	27,6
3	0,1030 „ „	400	9,5	—	0,0159	15,4
4	0,2060 „ „	200	12,0	—	0,0203	9,8
5	0,1133 „ Ni	100	18,0	—	0,0565	49,1
6	0,1133 „ „	200	18,0	—	0,0357	31,5
7	0,1133 „ „	400	18,0	—	0,0150	13,3
8	0,2144 „ „	200	—	18,0	0,0302	14,1
9	0,1072 „ „	100	—	18,0	0,0212	19,8
10	0,1072 „ „	200	—	18,0	0,0140	14,0

[1]) Vgl. Rose-Finkener, a. a. O., II, 131.

Versuchsreihe II:

Säurezusatz nach völligem Erkalten.

Nr.	Angewandt	Vol. ccm	Zugesetzt ccm $\frac{n}{1}$ HCl	Zugesetzt ccm $\frac{n}{1}$ H_2SO_4	b. Säurezusatz aufgelöst	entspr. Proz. d. angew. Menge
11	0,1133 g Ni	100	18	—	0,0095 g Ni	8,4
12	0,1133 „ „	200	18	—	0,0078 „ „	6,9
13	0,1133 „ „	400	18	—	0,0058 „ „	5,0
14	0,2266 „ „	100	18	—	0,0190 „ „	8,3
15	0,1072 „ „	100	—	18	0,0082 „ „	7,7
16	0,1030 „ Co	100	18	—	0,0112 „ Co	10,9
17	0,1030 „ „	200	18	—	0,0098 „ „	9,5
18	0,1092 „ „	100	—	18	0,0105 „ „	9,6
19	0,1092 „ „	200	—	18	0,0090 „ „	8,3

Versuchsreihe III:

Einfluß indifferenter Salze.

Nr.	Angewandt	Vol. ccm	b. d. Fällung vorhanden g NH_4Cl	b. d. Fällung vorhanden g $(NH_4)_2SO_4$	nach d. Fäll. zugesetzt ccm $\frac{n}{1}$ HCl	nach d. Fäll. zugesetzt ccm $\frac{n}{1}$ H_2SO_4	b. Säurezusatz aufgelöst	entspr. Proz. d. angew. Menge
20	0,1133 g Ni	100	1	—	18	—	0,0250 g Ni	22,1
21	0,1133 „ „	100	3	—	18	—	0,0168 „ „	14,8
22	0,1133 „ „	100	—	2	—	18	0,0077 „ „	6,8
23	0,1133 „ „	200	—	4	—	18	0,0054 „ „	4,8
24	0,1030 „ Co	200	5	—	18	—	0,0149 „ Co	14,5
25	0,1030 „ „	100	—	3	—	18	0,0075 „ „	7,3
26	0,1072 „ Ni	100	—	4	—	18	0,0044 „ Ni	4,1
27	0,1133 „ „	100	3	—	18	—	0,0056 „ „	5,0
28	0,1072 „ „	300	—	7	—	18	0,0035 „ „	3,3
29	0,1133 „ „	200	6	—	18	—	0,0049 „ „	4,3
30	0,1092 „ Co	100	—	4	—	18	0,0048 „ Co	4,4
31	0,1092 „ „	200	—	3	—	18	0,0040 „ „	3,7
32	0,1092 „ „	300	—	6	18	—	0,0041 „ „	3,8

Bei Nr. 20—25 geschah der Säurezusatz in der Wärme, bei Nr. 26—32 nach erfolgter Abkühlung.

nimmt mit wachsender Verdünnung ab; es kommt also außer der absoluten Säuremenge auch auf die Säurekonzentration an. Die lösende Wirkung der Säuren ist aber nicht in dem Maße von der Säurekonzentration abhängig, daß in dem n-fachen Volumen der Flüssigkeit nur der n-te Teil des Sulfürs gelöst wird, sondern mehr. Auch bei höherer Metallkonzentration

ist die Löslichkeit der Sulfüre größer. Beträchtlich nimmt letztere ab, wenn man die Säure erst nach der Abkühlung der Lösungen zusetzt. — Die stärker lösende Wirkung warmer verdünnter Chlorwasserstoffsäure gegenüber kalter auf Nickel- bezw. Kobaltsulfür beobachteten schon Klaye und Deus[1]), welche gelegentlich bei Versuchen über die Trennung dieser Metalle von Zink erwähnen, daß beim Erwärmen und Zusatz verdünnter Salzsäure Schwefelnickel in Lösung ging. — Endlich setzt die Anwesenheit von Ammonsalzen die Löslichkeit der Schwefelmetalle herab, wohl besonders deswegen, weil letztere dann weniger feinverteilt ausfallen und so durch Säuren weniger angreifbar werden; dabei scheint ein Gehalt der Lösungen an Ammonsalz von 1—2% zu genügen. — Jedenfalls läßt sich nach dem bis jetzt Gefundenen sagen, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit der gefällten Sulfüre des Nickels und Kobalts aus der in Säuren löslichen in die unlösliche Modifikation keine augenblickliche ist, oder daß auch die letztere selbst in sehr verdünnten Mineralsäuren nicht ganz unlöslich ist. Denn selbst bei sehr geringer Säurekonzentration der Lösung, wie sie bei der Trennung dieser Sulfüre von denen des Eisens und Mangans vorhanden ist, d. h. bei Anwendung eines möglichst kleinen Säureüberschusses[2]) gingen noch ziemlich häufig geringe Mengen Kobalt und Nickel in Lösung. Quantitative Bestimmungen ergaben diese zu 0 bis 1 mg, bei Anwendung von 0,1 g Metall. Kobalt war häufiger im Filtrat nachzuweisen, in 11 Fällen 9 mal, Nickel in 10 Fällen 4mal. Bei Anwendung von 0,1 g Metall auf 200 ccm Gesamtflüssigkeit, Säurezusatz bei gewöhnlicher Temperatur und Benutzung von Schwefelsäure konnte im Filtrat meistens kein Metall gefunden werden. Diese Resultate stimmen in mehrfacher Hinsicht mit denen von W. Daitz[3]) überein, der die Anwendung verdünnter Säure, in geringem Überschusse und unter Vermeidung zu langer Einwirkung empfiehlt.

Nach Fresenius (a. a. O.) soll man zur möglichst voll-

[1]) Z. anal. Ch. 10, 196 (1871).

[2]) Nach der Ausfällung mit Schwefelammonium wurde stets 1 ccm Normalsäure zugesetzt; 1 ccm $\frac{n}{1}$ HCl = 0,036 g HCl, 1 ccm = 0,049 g H_2SO_4. 1 ccm dieser Säuren entspräche also etwa erst dem dritten Teile der Säuremenge, die an 0,1 g Nickel oder Kobalt im Chlorür oder Sulfat gebunden ist.

[3]) Z. anal. Ch. 45, 94.

ständigen Abscheidung alles Schwefelnickels und -kobalts nach der Behandlung des Sulfürgemisches mit verdünnter Säure in die ganz schwach saure Lösung Schwefelwasserstoff unter häufigem Umrühren bis zur Sättigung einleiten. Der Einfluß dieses Gases ist nach meinen Versuchen folgender: Leitet man dasselbe in Lösungen ein, wie sie durch Fällen und Wiederauflösen von Schwefeleisen und -mangan erhalten worden waren, so fiel, wie zu erwarten, nichts aus, auch dann nicht, wenn man nicht alles Schwefelmetall auflöste, sondern das noch ungelöste abfiltrierte und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelte. Ebenso wurde in Lösungen, welche gefälltes Nickel- oder Kobaltsulfür und wenig freie Säure enthielten, Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Dabei war Kobalt in den Filtraten in 15 Fällen 11mal, Nickel in 20 Fällen 8mal nachzuweisen. Hiernach ist Schwefelnickel leichter durch Schwefelwasserstoff fällbar als die entsprechende Kobaltverbindung, eine Beobachtung, die mit den Angaben von O. Brunck über das Verhalten der Metallösungen gegen Natriumhydrosulfit[1]) übereinstimmt; nach demselben „erfolgt, besonders in der Kälte, die Abscheidung des Kobaltsulfides in allen Fällen (in neutraler, essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung) langsamer als die des Schwefelnickels“. Dieser Unterschied in der Löslichkeit des Schwefelkobalts und -nickels läßt sich sowohl in Chlorür- als auch besonders deutlich in Sulfatlösungen beobachten. Letztere werden im allgemeinen durch Schwefelwasserstoff leichter zersetzt, was Baubignys Angaben bestätigt.

Versetzt man Nickel- und Kobaltlösungen nur mit etwa $^5/_6$ bis $^1/_2$ derjenigen Menge Schwefelammonium, die zur völligen Ausfällung der Metalle erforderlich wäre, und leitet dann nach Zusatz einiger Tropfen Normalsäure Schwefelwasserstoff ein, so enthalten die Filtrate stets noch beträchtliche Metallmengen. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff kann also nur zur Abscheidung der geringen, von ev. überschüssiger Säure wieder aufgelösten Sulfürmengen dienen, und es ist unbedingt erforderlich, alles vorhandene Nickel und Kobalt und damit auch Eisen und Mangan vor dem Säurezusatz quantitativ mit Schwefelammonium zu fällen.

---

[1]) Lieb. Ann. 336, 293, 295 (1904).

b) Trennungsversuche.

Die Arbeitsweise war folgende: Um die lösende Wirkung der zugesetzten Säure auf Nickel- und Kobaltsulfür möglichst aufzuheben, fällte man verdünnt (0,1 g Ni oder Co auf 200 ccm), bei Anwesenheit einer genügenden Menge Ammonsalz, benutzte Schwefelsäure zum Auflösen des Eisen- und Mangansulfürs, setzte sie bei gewöhnlicher Temperatur zu, sättigte dann mit Schwefelwasserstoffgas, filtrierte sofort und wusch mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Der Augenblick, wo alles Eisen und Mangan gelöst ist, wird dadurch gekennzeichnet, daß der übrige Niederschlag rasch zu Boden sinkt, die Flüssigkeit farblos wird und nur noch durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt ist. Das abfiltrierte Nickel- und Kobaltssulfür wurde nach dem Trocknen in Salzsalpetersäure gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft und die vorhandene Metallmenge elektrolytisch ermittelt. Da sich stets größere oder kleinere Mengen Eisen oder Mangan vorfanden, wurden diese nach Beendigung der Elektrolyse abfiltriert und, da noch kobalt- oder nickelhaltig, das Eisen von letzteren Metallen durch wiederholte Fällung mit Ammoniak, das Mangan durch wiederholte Elektrolyse getrennt, dann beide gewichtsanalytisch bestimmt und die geringen noch gefundenen Mengen Kobalt und Nickel der Hauptmenge zugerechnet. Bei diesen Versuchen zeigte es sich, daß man mit der theoretisch zur Auflösung des Eisen- oder Mangansulfürs erforderlichen Säuremenge nicht auskommt, daß man vielmehr einen Säureüberschuß anwenden muß, um eine möglichst vollständige Lösung herbeizuführen. Dieser Überschuß beträgt zweckmäßig bei Anwesenheit von Eisen fast das doppelte, bei Anwesenheit von Mangan das anderthalbfache der theoretisch erforderlichen Säuremenge, bei 200 ccm Flüssigkeit wurden also für 0,1 g Eisen im ganzen etwa 6—7 ccm, für 0,1 g Mangan 4,5—5 ccm $\frac{n}{1}$-Schwefelsäure zugesetzt. Dabei wurden folgende Resultate erhalten: (s. nebenstehende Tab.)

Die beim Säurezusatz in Lösung gegangenen Mengen Eisen und Mangan, dgl. die geringen mitaufgelösten Mengen Nickel und Kobalt wurden nicht bestimmt. —

Bei einem größeren als dem oben angegebenen Säurezusatz ging noch mehr Nickel oder Kobalt in Lösung, bei

geringerem blieb noch mehr Eisen oder Mangan ungelöst. Die bei der Trennung von Mangan erhaltenen Werte sind etwas besser als die bei der Trennung von Eisen erhaltenen. Gleichwohl müßte auch im ersteren Falle zur quantitativen Trennung das Verfahren sowohl im Niederschlag als im Filtrat wiederholt werden. Dabei haben die Verhältnisse zwischen den angewandten Metallmengen kaum einen Einfluß.

Versuchsreihe IV.

Nr.	Angewandt		Angewandt		Beim Ni od. Co zurückgeblieben	entspr. Proz.d. angew. Menge	Gefunden	entspr. Proz.d. angew. Menge
	g Fe	g Mn	g Ni	g Co				
1	0,1034	—	0,1072	—	0,0063 g Fe	6,1	0,0940 g Ni	90,9
2	0,2068	—	0,0536	—	0,0051 „ „	2,5	0,0405 „ „	75,6
3	0,1034	—	0,1133	—	0,0073 „ „	7,1	0,0985 „ „	86,9
4	0,1016	—	0,1133	—	0,0101 „ „	9,9	0,0888 „ „	78,4
5	0,1034	—	—	0,1092	0,0087 „ „	8,4	0,0860 „ Co	78,8
6	0,2032	—	—	0,1030	0,0099 „ „	4,9	0,0791 „ „	76,8
7	—	0,1220	0,1072	—	0,0041 „ Mn	3,4	0,1017 „ Ni	94,9
8	—	0,2440	0,1133	—	0,0091 „ „	3,7	0,1093 „ „	96,5
9	—	0,1220	—	0,0515	0,0021 „ „	1,7	0,0458 „ Co	88,9
10	—	0,1220	—	0,1030	0,0031 „ „	2,5	0,0999 „ „	97,0

2. Trennung der Metallsulfide durch Behandeln mit Ameisensäure.

Nach den ungünstigen Erfahrungen, die bei den Trennungsversuchen mit starken Mineralsäuren gemacht worden waren, lag es nahe, das gleiche Verfahren unter Anwendung einer schwächer dissoziierten Säure zu prüfen, in der Hoffnung, daß dieselbe kein Nickel- oder Kobaltsulfür auflösen würde, auch nicht bei Zusatz eines größeren, zur Auflösung alles Eisen- oder Mangansulfürs erforderlichen Säurequantums, so daß die Trennung also bei einmaliger Durchführung des Verfahrens gelingen könnte. Es wurden daher Versuche in ameisensaurer Lösung ausgeführt. Die Arbeitsweise war die gleiche wie früher.

Schwefelmangan löst sich leicht in Ameisensäure bei geringer Säurekonzentration; so genügten für 0,1 Mangan bei 100—200 ccm Gesamtvolumen 12 ccm $\frac{n}{1}$-Ameisensäure. Eisen erfordert unter gleichen Verhältnissen eine weit größere Säurekonzentration zur Auflösung, für 0,1 g bei 100 ccm mindestens 50 cm $\frac{n}{1}$-Ameisensäure, bei 200 ccm etwa 80 ccm.

In der Wärme tritt die Auflösung bedeutend leichter ein. Da bei Anwendung der verhältnismäßig verdünnten $\frac{n}{1}$-Ameisensäure (entspr. 4,6 % CH_2O_2) das Gesamtvolumen durch den Säurezusatz erheblich wuchs, wurden auch konzentriertere Säuren zum Lösen des Schwefeleisens benutzt. — Setzte man zu Nickel- oder Kobaltsulfür enthaltenden Lösungen Ameisensäure in der Wärme zu, so gingen, auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff vor dem Abfiltrieren, wenn nicht beträchtliche, so doch quantitativ bestimmbare Metallmengen in Lösung, während bei Säurezusatz nach erfolgter Abkühlung der Lösung kein Sulfür gelöst wurde.

Bei den folgenden Trennungsversuchen wurde die Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur zugesetzt und auch sonst wie S. 48 verfahren.

Versuchsreihe V.

Nr.	Angewandt				Vol.	Zugesetzt Ameisensäure		Gefunden	= Proz. d. angew. Menge Ni oder Co	Beim Ni od. Co zurückgeblieben	= Proz. d. angew. Menge Fe
	g Fe	g Mn	g Ni	g Co	ccm	ccm	v. Gehalt				
1	0,0517	—	0,1072	—	100	7	20 %	0,1034 g Ni	96,6	0,0128 g Fe	24
2	0,0517	—	0,1072	—	200	7	„	0,1030 „ „	96,1	0,0131 „ „	25
3	0,1034	—	0,1072	—	150	11	„	0,0995 „ „	92,8	0,0120 „ „	11
4	0,1034	—	0,0566	—	100	11	„	0,0485 „ „	85,7	0,0099 „ „	9
5	0,1034	—	—	0,1030	200	18	„	0,0795 „ Co	77,2	0,0100 „ „	9
6	—	0,1220	0,1072	—	200	15	$\frac{n}{1}$	0,1049 „ Ni	97,9	0,0008 „ Mn	0
7	—	0,1220	—	0,0130	100	15	„	0,0997 g Co	96,8	Sp. Mn	–
8	—	0,1220	—	0,1030	200	18	„	0,0988 „ „	95,9	„	–
9	—	0,0610	0,1072	—	400	25	„	0,1050 „ Ni	97,8	„	–
10	0,0517	—	0,1072	—	400	9	45 %	0,1030 „ „	96,1	0,0090 g Fe	17
11	0,1551	—	0,0107	—	100	18	20 %	0,0104 „ „	97,2	0,0107 „ „	6
12	0,1551	—	0,0322	—	200	20	„	0,0310 „ „	96,6	0,0117 „ „	7
13	0,0103	—	—	0,1030	150	1,5	„	0,0991 „ Co	96,2	0,0035 „ „	34
14	—	0,0142	0,1072	—	150	1	$\frac{n}{1}$	0,1049 „ Ni	97,9	Sp. Mn	–

Man sieht, daß auch hier Kobalt und Nickel mit in Lösung geht, und zwar ersteres in größerer Menge als letzteres. Außerdem bleibt das Nickel- oder Kobaltsulfür immer eisenhaltig, während Mangan nicht oder nur in minimaler Menge zurückbleibt. In allen Fällen mußte bei Anwesenheit von Eisen die Säurekonzentration bedeutend größer sein als bei der

Trennung von Mangan, weshalb im letzteren Falle auch weniger Nickel und Kobalt in Lösung geht. Auch bei starker Vergrößerung des Gesamtvolumens werden die Resultate nicht besser, besonders da man zur Auflösung des Eisens durchaus nicht mit einer geringeren Säurekonzentration arbeiten kann.

Endlich wurde noch folgendes versucht: Bei sonst ganz gleicher Arbeitsweise wurde bei den Trennungsversuchen nach dem Zusatz der freien Ameisensäure Natriumformiat zugefügt und erst dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wodurch die lösende Wirkung der freien Säure auf Nickel- und Kobaltsulfür möglichst verringert werden sollte.

Versuchsreihe VI.

Angewandt	Vol. ccm	Zugesetzt: Ameisensäure ccm	Ameisensäure v. Gehalte	g Natriumform.	Gefunden	= Proz. d. angew. Menge Ni od. Co	Beim Ni oder Co zurückgeblieben	= Proz. d. angew. Fe od. Mn
0,1030 g Co 0,1034 „ Fe	200	25	25%	2	0,0977 g Co	94,9	0,0115 g Fe	11,1
0,1030 „ Co 0,0155 „ Fe	150	5	„	1,5	0,0996 „ „	96,7	0,0049 „ „	31,8
0,0113 „ Ni 0,1220 „ Mn	100	12	$\frac{n}{1}$	2	0,0112 g Ni	99,1	Sp. Mn	—
0,1072 „ Ni 0,0244 „ Mn	150	4	„	1	0,1044 „ „	97,4	0,0007 g Mn	2,9

Aber auch auf diese Weise war keine exakte Trennung bei einmaliger Ausführung zu erzielen; Mangan geht allerdings fast gänzlich in Lösung, so daß bei der elektrolytischen Abscheidung des Nickels bezw. Kobalts nur wenige Mangansuperoxydflocken ausfallen, aber selbst im günstigsten Falle wurde fast 1% Nickel zu wenig gefunden (Nr. 17).

Zusammenfassung.

Bei der Trennung von Nickel und Kobalt von Eisen und Mangan durch Behandeln der gefällten Sulfüre mit verdünnter Säure wendet man statt der früher empfohlenen Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure besser Ameisensäure an. Aber auch dann werden die Resultate trotz Beobachtung der verschiedensten Vorsichtsmaßregeln nicht so weit gebessert, daß man bei einmaliger Ausführung der Methode eine exakte Trennung erzielt. Bei Gegenwart von Eisen empfiehlt sich daher die An-

wendung anderer Verfahren, da man sonst die Trennung zu oft, mindestens zweimal, wiederholen müßte, und zwar, bei irgend größeren Metallmengen, sowohl im Niederschlag als im Filtrat. Zur Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt genügt eine einmalige Wiederholung des Verfahrens, und zwar im Filtrat, da der Sulfürniederschlag nur Spuren Mangan zurückhält. Für den letzteren Fall ergibt sich folgende Arbeitsweise:

Man fällt die erhitzte, auf 200 ccm etwa 0,1 g Nickel oder Kobalt und 2% Ammoniumchlorid oder -sulfat enthaltende Lösung mit Schwefelammonium in möglichst geringem Überschuß, nachdem man einen event. Säuregehalt vorher durch Ammoniak neutralisiert hat. Nun läßt man den Niederschlag absitzen und die Flüssigkeit sich abkühlen, prüft durch Zusatz eines Tropfens Schwefelammonium, ob die Fällung vollständig war, und setzt stark verdünnte, etwa $\frac{n}{1}$-Ameisensäure zu, bis das Schwefelmangan gelöst ist und der übrige Sulfürniederschlag rasch zu Boden sinkt. Der angewandte Säureüberschuß soll so groß sein, daß man etwa eine 0,5—1,5%ige ameisensaure Lösung erhält. Nun wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann sofort filtriert und der Niederschlag mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Das Filtrat wird, event. nach teilweiser Konzentration, in gleicher Weise behandelt, zur Abscheidung der geringen mit in Lösung gegangenen Mengen Nickel oder Kobalt.

Hatte man das Eisen im Gange der Analyse nach dem Azetatverfahren von Nickel, Kobalt und Mangan getrennt, so wird man im Filtrat erstere beiden Metalle von letzterem zweckmäßig durch Behandlung der essigsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff trennen, während bei vorhergehendem Formiatverfahren die oben beschriebene Methode anzuwenden wäre. Letztere ist auch sonst der Trennung in essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ebenbürtig.

2. Trennung des Zinks durch Schwefelwasserstoff von Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan.

Allgemeines.

Neutrale mineralsaure Zinklösungen werden durch Schwefelwasserstoff bis zum Eintreten eines bestimmten Gleichgewichtes der Lösung mit dem festen Zinksulfid zersetzt.

Die Lösungen von Zinksalzen organischer Säuren werden im allgemeinen gänzlich durch Schwefelwasserstoff gefällt[1]), wobei eine ziemlich reichliche Menge freier Säure vorhanden sein kann. Ebenso verhalten sich die von starken Säuren abgeleiteten Zinksalze, wenn man ihren Lösungen genügende Mengen Azetat, Formiat etc. zusetzt.

Im Laufe der Zeit sind eine ganze Anzahl Säuren, besonders organische, bezw. ihre Salze als Zusatz bei der Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff und seiner damit bezweckten Trennung von Nickel, Kobalt u. s. w. vorgeschlagen worden. Sie seien hier kurz aufgezählt: Essigsäure (alte, von verschiedenen Chemikern bearbeitete Methode), Ameisensäure (Dellfs, Ztschr. f. Ch. u. Pharm. 1860, 4; Hampe, Ch. Ztg. 9, 543 [1885]), Monochloressigsäure (v. Berg, Z. anal. Ch. 25, 512 [1886]), Zitronensäure (Beilstein, B. B. 11, 715), Bernsteinsäure (Alt u. Schulze, B. B. 22, 3259), Gallussäure (Lewis, Ch. Ztg. Rep. 1903, 139, 395). Ferner schlug De Koninck (Mineralanalyse I, 598) Oxalsäure vor, die vor ihm schon Carnot (C. r. 102, 678) anwandte. Riban (C. r. 110, 1196) benutzte zur Trennung des Zinks von Eisen und Mangan Hyposulfatlösung. Cl. Zimmermann (Ann. Ch. Ph. 199, 3, 204, 266) fällte aus rhodanwasserstoffsaurer Lösung; im Anschluß an letztere Methode gab Treadwell neuerdings (Z. anorg. Ch. 26, 104) eine allgemeine „Aussalzmethode“ an.

Viele dieser Verfahren bieten keine besonderen Vorteile. Bei manchen wird vielmehr ein Schwefelzink gefällt, das wie das mit Schwefelammonium erhaltene dem Anspruche leichter Filtrierbarkeit durchaus nicht genügt[2]). Oder aber es zeigen sich andere Nachteile, wie bei der Fällung in bernsteinsaurer Lösung, bei der die Anwesenheit fremder indifferenter Salze überhaupt ausgeschlossen ist. Allgemein heißt es bei den Beschreibungen der verschiedenen Verfahren, daß, wenn auch nicht immer, so doch häufig das gefällte Zinksulfid dunkel (grau, bräunlich, grünlich) gefärbt war, durch mitgerissene fremde Schwefelmetalle, und daß die Fällung dann nach Abfiltrieren und Auflösen des Niederschlages wiederholt werden mußte. Dadurch werden jene Methoden zeitraubend; auch wird durch die Wiederholung die absolute Genauigkeit der Resultate nicht erhöht.

[1]) De Koninck-Meineke, Mineralanalyse I, 518.

[2]) Bragard, Z. anal. Ch. 27, 212 (1888).

Die am allgemeinsten benutzten Verfahren sind wohl auch heute noch die Fällung des Zinks aus fast neutraler (bezw. ganz schwach essigsaurer), ferner aus essigsaurer und aus ameisensaurer Lösung. Allerdings zeigen die zahlreichen anderen Vorschläge, dass man mit den beiden ersten Methoden, als den ältesten, nicht immer die besten Erfolge gehabt zu haben scheint.

Bei der Abscheidung des Zinksulfides kommt es auf zwei Gesichtspunkte an: Einerseits muß das Zink quantitativ gefällt werden; andrerseits muß das noch vorhandene Metall (Nickel etc.) quantitativ in Lösung bleiben. Über ersteren Punkt äußert sich Ostwald[1]) folgendermaßen: „Von der Natur der Säure des Zinksalzes hängt es ab, wieviel Schwefelzink in Lösung bleibt. — Je schwächer die Säure dissoziiert und je konzentrierter die Lösung ist, um so weniger Zink entgeht der Fällung. Da ferner die Dissoziation der schwachen Säuren durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze beliebig herabgedrückt wird, so erweist sich die alte Praxis, die Fällung des Zinks bei Gegenwart eines Überschusses von Natriumazetat zu bewerkstelligen, als völlig zweckentsprechend.“ Selbst in reiner Essigsäure ist nach Fresenius[2]) Schwefelzink nur wenig löslich; größer ist seine Löslichkeit nach v. Berg[3]) in Ameisensäure; immerhin kann man sagen, daß es praktisch unlöslich ist in mehr oder minder verdünnten Lösungen dieser beiden Säuren. Meist ist nun aber, von früheren Operationen her, beim praktischen analytischen Arbeiten das Zink in der betr. Lösung nicht als Azetat oder Formiat, sondern als Chlorid, bisweilen auch als Sulfat vorhanden, neben freier Mineralsäure. Letztere neutralisiert man mit Alkalihydroxyd oder häufiger mit -karbonat, und zwar bei Fällung aus neutraler Lösung eben bis zum Eintreten neutraler Reaktion, bei Fällung aus rein essigsaurer oder ameisensaurer Lösung bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages, den man in überschüssiger Essig- bezw. Ameisensäure löst. Die Lösung enthält also das Zink und die übrigen vorhandenen Metalle vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs zum größeren Teil noch als Chloride, zum kleineren als Azetate bezw. Formiate, außerdem noch bei der Neutralisation entstandenes Natriumchlorid (bezw. Sulfate),

[1]) a. a. O., 149.
[2]) a. a. O., 164.
[3]) Z. anal. Ch. 25, 513 (1886).

sowie endlich freie Essig- oder Ameisensäure. Letztere wirken bei genügender Verdünnung nicht lösend auf das bei der Fällung entstehende Zinksulfid, wohl aber kann dies die gleichzeitig freiwerdende äquivalente Menge Mineralsäure tun, und zwar fällt dieser Umstand um so mehr ins Gewicht, je größer die zu fällende Zinkmenge im Verhältnis zur angewandten Substanzmenge ist. Beträgt die erstere weniger als 0,01 bis 0,005 g, so wird sich im allgemeinen der infolge Nichtausfallens von Zink entstehende Verlust in den beim Arbeiten möglichen Fehlergrenzen bewegen. — Bei der Fällung in fast neutraler Lösung wird soviel Alkaliazetat zugesetzt, als eben zur Abstumpfung der gebildeten freien Mineralsäure nötig ist. In der Schwierigkeit, die Menge des Azetates gerade richtig zu bemessen, liegt nach Treadwell[1]) der Grund dafür, daß diese Methode schwankende Resultate gibt. Ähnlich ist es mit der Fällung in ameisensaurer oder essigsaurer Lösung, hier wirkt der Zusatz von neutralem Alkaliformiat oder -azetat zwar günstig auf die Ausfällung des Zinks, aber die Wirkung der vorhandenen freien Säure wird stark abgeschwächt. Bei allen drei Fällungsarten kann also der Dissoziationsgrad der vorhandenen freien Säure zu gering werden, d. h. nachteilig für die zweite, oben aufgestellte Forderung, nämlich die quantitative Trennung des Zinks von Nickel etc. Überhaupt sind die Angaben der Literatur darüber unbestimmt und mangelhaft, unter welchen Umständen die Sulfüre der übrigen Metalle mitfallen und das Schwefelzink verunreinigen können; es fragt sich dabei, ob es unter allen Verhältnissen gelingt, auf diesem Wege beliebige Mengen Zink von beliebigen Mengen des anderen Metalles zu trennen.

Als drittes wichtiges Moment kommt die Beschaffenheit des gefällten Zinksulfides in Betracht, das gut filtrierbar und auswaschbar sein soll. Letzteres ist immer der Fall, wenn man ein dichtes, körniges Sulfid erhält, während voluminöse, schleimige Niederschläge langsam filtrieren und leicht trübe Filtrate geben. Es ist nicht bekannt, ob der Unterschied in der Beschaffenheit nur physikalischer oder auch chemischer[2]) Natur ist. Auch fehlen die Angaben darüber, unter welchen Bedingungen diese verschiedenartigen Niederschläge entstehen.

---

[1]) a. a. O. II, 102.

[2]) Graham-Otto, a. a. O., III, 803.

Pufahl[1]) hebt hervor, daß sich bei Gegenwart von zu viel freier Mineralsäure bei der Fällung leicht Schwefelzink an der Glaswandung ansetzt und nur schwer entfernen läßt.

Zur endgültigen Klarlegung der für die Fällung und Trennung des Zinks mittelst Schwefelwasserstoff in Frage kommenden Verhältnisse sollen die oben als allgemein eingeführt bezeichneten Methoden nochmals geprüft werden, desgl. die „Aussalzmethode", deren Anwendung in manchen Fällen, bei entsprechender Gestaltung des Analysenganges, von Vorteil sein kann.

Besonderer Teil.

Die Fällung des Zinks in fast neutraler Lösung.

Diese alte Methode von Smith und Brunner[2]), welche auch Klaye und Deus[3]) empfehlen, dient nach De Koninck-Meineke[4]) zweckmäßig nur zur Trennung minimaler Mengen Nickel etc. von größeren Mengen Zink. Je nach den mehr oder minder richtig getroffenen Verhältnissen bezüglich des Alkaliazetatzusatzes ist dabei der Erfolg ein wechselnder. Ich versuchte nun, zu ermitteln, ob und inwieweit diese Methode bei günstigen Verhältnissen, d. h. bei Gegenwart großer Zinkmengen und kleiner Mengen Nickel etc., zuverlässige Resultate gibt. Die bei den Versuchen benutzten Metallösungen waren die gleichen wie S. 42 angegeben. Angewandt wurden 0,05—0,14 g Zink und wechselnde Mengen Nickel etc. Sonst war die Arbeitsweise ganz die gewöhnliche, von Klaye und Deus angegebene. Zur Neutralisation der bei der Zinkfällung freiwerdenden Chlorwasserstoffsäure wurden, je nach den angewandten Zinkmengen, 5—15 Tropfen 10%iger Natriumazetatlösung zugefügt. Die Menge des anderen vorhandenen Metalls betrug ein Siebentel bis ein Zehntel der des Zinks. Schon bei Zusatz von nur 1—2 Tropfen Natriumazetatlösung mehr als der angegebenen Menge bildeten sich in der schwefelwasserstoffhaltigen Lösung dunkle Wölkchen von Schwefelnickel, bezw. -kobalt etc. Dies beobachtete schon Oettel[5]); er empfiehlt daher, das Natriumazetat nicht nach kurzem Einleiten von Schwefelwasserstoff, sondern vorher, direkt nach

[1]) Lunge-Böckmann, a. a. O., II, 311.
[2]) Dingl. Pol. J. 150, 369; Fres. I, 579.
[3]) Z. anal. Ch. 10, 200 (1871); Fres. I, eb.
[4]) a. a. O., I, 601.
[5]) Z. anal. Ch. 27, 16 (1888).

der genauen Neutralisation, zuzusetzen. Schließlich ist dies aber gleichgültig; denn die nachteilige Wirkung muß, gemäß den sich abspielenden Reaktionen, dieselbe bleiben, wenn auch das Zinksulfid nach der Fällung weiß aussieht. Denn fallen nur sehr geringe Mengen der anderen Schwefelmetalle mit, so sind sie zwar im Augenblicke des Zusetzens des Natriumazetates sichtbar, färben aber nach dem Absitzen den Niederschlag nicht und können vernachlässigt werden. Sobald also ein geringes dunkles Wölkchen in der Lösung sichtbar wurde, mußte man natürlich mit dem Azetatzusatze aufhören. Es ergab sich dann aber bei der Prüfung des Filtrates, daß noch geringe Mengen Zink in Lösung geblieben waren, die im Maximum auf 0,14 g Zink mehrere Milligramm, also etwa 2—3%, häufig allerdings auch weniger betrugen. Das Ausfallen des anderen Metallsulfides ist demnach noch kein sicheres Kriterium für die quantitative Ausfällung des Zinks: beide Sulfide fallen vielmehr bei der geringen Säurekonzentration der Lösung in kleinem Umfange nebeneinander aus. Die Methode ist also auch in dem betrachteten günstigen Falle nicht zuverlässig.

Änderte man das Verhältnis der zu trennenden Metallmengen und benutzte z. B. 0,07 g Zink auf 0,06 g Nickel, oder 0,14 g Zink auf 0,05 g Kobalt, oder 0,14 g Zink auf 0,03 g Eisen, so war das gefällte Schwefelzink schon nach Zusatz von 2—3 Tropfen Natriumazetatlösung schmutzigweiß gefärbt.

Am besten gelang auf diesem Wege, infolge der leichten Löslichkeit des Schwefelmangans in Säure, die Trennung des Zinks von Mangan.

Alle Trennungsversuche wurden bei verschiedener Verdünnung ausgeführt, aber auch mit stärker verdünnten Lösungen (200—500 ccm auf 0,13 g Zink) keine besseren Resultate erhalten als bei der Fällung in weniger verdünnten (100—150 ccm).

Man darf also bei Anwendung dieser Methode nie unterlassen, das Filtrat vom Zinkniederschlag nach der Konzentration auf Zink zu prüfen, wenn man nicht die Zinkmenge zu niedrig, die des anderen Metalles zu hoch finden will.

Die Zinkniederschläge waren meist dicht und gut filtrierbar; wiederholt war aber zu beobachten, daß das Schwefelzink beim Trocknen auf dem Filter hornartig wurde und sich nur schwer von letzterem entfernen ließ[1]).

[1]) Vgl. a. Hampe, Ch. Ztg. 9, 547 (1885).

Die Fällung des Zinks in essigsaurer Lösung.

Fresenius[1]) gibt diese Methode nur zur Trennung des Zinks von Mangan und Aluminium an, Rose-Finkener[2]) auch für die übrigen Metalle; nach letzterem fällt nur bei zu geringer Essigsäurekonzentration und zu geringer Verdünnung etwas Nickel oder Kobalt mit. Genaue Angaben über die Trennung des Zinks von Nickel und Kobalt macht Baubigny[3]); seine Bedingungen sind: Fällung des Schwefelzinks in der Kälte, 10 % freie Essigsäure enthaltende Metallsulfatlösung, 100 ccm Gesamtvolumen auf 0,3 g wasserfreies Salz im Ganzen (d. i. 0,11—0,12 g Metall), Zusatz von Ammoniumazetat, 2—3 Std. Stehenlassen nach der Fällung. Obwohl Kobalt in Lösungen mit freier Säure durch Schwefelwasserstoff weniger leicht gefällt wird, enthielt nach Baubignys Versuchen bei Trennung gleicher Mengen Zink und Kobalt das Schwefelzink bis zu 3—4 % Kobalt. Er hält diese Methode daher nur bei Anwesenheit geringer Mengen Kobalt geeignet zur Trennung. Ähnliches fand er für Eisen. — Vor kurzem fanden Rosenheim und Huldschinsky[4]), daß die Trennung des Zinks von Kobalt mittelst Schwefelwasserstoff, allerdings bei einmaliger Wiederholung des Verfahrens, bis auf ca. 0,5—1 % genau sei, wobei sie bis zu 0,3 g der Metalle insgesamt bei einer Verdünnung von 25 ccm Essigsäure (30 %) auf 400 ccm Flüssigkeit (also in etwa 2 % freie Essigsäure enthaltender Lösung) bei 50° mit Schwefelwasserstoff trennten.

Nach den von mir angestellten Versuchen ist vor allem die Menge des zugesetzten Natriumazetates von Einfluß bei der Fällung, sowohl hinsichtlich der quantitativen Abscheidung und Beschaffenheit des Zinksulfides als der Mitfällung von Nickelsulfür etc. Baubigny[5]) betont hingegen, daß außer der Säurekonzentration auch vor allem das Verhältnis der freien Essigsäure zum Nickel etc. in Frage kommt, und zwar muß dies Verhältnis wachsen mit der Menge des vorhandenen Nickels. Seine Versuche wurden zwar auch bei

---

[1]) a. a. O., I, 578.

[2]) a. a. O., II, 118, 143.

[3]) C. r. 108; 236, 450.

[4]) Z. anorg. Ch. 32; 84.

[5]) C. r. 94, 95, 961; ferner 95, 34 und 105, 751, 806 werden die Fällungsbedingungen für Kobalt- und Nickelsulfür von B. genau erörtert.

Gegenwart von neutralem Azetat vorgenommen, aber er geht auf einen Einfluß desselben nicht ein.

Den Einfluß des Natriumazetates auf die quantitative Abscheidung des Zinksulfides zeigen folgende Versuche:

Versuchsreihe I.

Nr.	Angewandt g Zn	Vol. ccm	Gehalt d. Lös. an Essigsäure in Prozent	Zugesetzt g $NaC_2H_3O_2$	Gefunden		
					g ZnS	g Zn	Proz. d. angew. Menge Zn
1	0,1001	100	3	—	0,1438	0,0965	96,4
2	0,1001	300	3	—	0,1463	0,0982	98,0
3	0,1001	100	3	0,5	0,1487	0,0999	99,8
4	0,1001	100	3	1	0,1483	0,0996	99,5

Bei den nun folgenden Trennungsversuchen wurden Chloridlösungen angewandt, mit verschiedenem Metall- und Säuregehalt und wechselndem Volumen. Nach der Neutralisation der Flüssigkeit wurde eine bekannte Menge Essigsäure zugefügt, $^1/_2$ Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet und im bedeckten Becherglase mehrere Stunden zum Absitzen des Niederschlages stehen gelassen.

Zuerst wurden Zinkfällungen ohne Alkaliazetatzusatz ausgeführt. Sie ergaben zwar keine quantitative Abscheidung des Zinks, zeigen aber deutlich den Einfluß der freiwerdenden Mineralsäure, welche der Mitfällung fremder Metallsulfüre viel mehr entgegenwirkt als Essigsäure. Man konnte bei den Versuchen die Menge des Nickels beim Fällen bei gewöhnlicher Temperatur 4—5mal, in der Wärme 2—3mal so groß wählen als die des Zinks, ehe das Zinksulfid nicht mehr rein weiß gefärbt war. In diesen Fällen konnte auch durch Erhöhung des Essigsäuregehaltes der Lösungen, bis zu 20%, kein reines Zinksulfid erhalten werden, auch bei gleichzeitiger Erhöhung des Gesamtvolumens nicht. Der relative Gehalt an Säure und Metall kommt also nicht in Frage, sondern nur das in der Lösung herrschende Verhältnis von Zink- zu Nickelmenge. Bei gleicher Arbeitsweise fiel bei Anwendung gleicher Mengen Zink und Kobalt das Zinksulfid stets kobalthaltig aus, kenntlich an der bläulich- bis grünlichweißen Farbe des Niederschlages. Für den Fall der Eisen-Zinktrennung hebt Rose-Finkener (a. a. O.) einen besonderen Einfluß der Dauer des Stehenlassens der Lösung nach der Fällung hervor;

er gibt sogar an, daß zuerst graugefärbtes Schwefelzink nach längerem Stehen wieder rein weiß und eisenfrei werde. Das konnte ich bei meinen Versuchen nie beobachten. Nach meinen Erfahrungen verhält sich Eisen bei der Trennung ähnlich wie Nickel. War ersteres als Ferrisalz in Lösung, so darf man sich durch einen gelblichweißen Farbenton des Schwefelzinks über seine Reinheit nicht täuschen lassen, da derselbe, wie sich bei der Prüfung zeigte, nur durch ausgeschiedenen Schwefel hervorgerufen wird. Mangan und Zink konnte man in den verschiedensten Mengenverhältnissen trennen, ohne daß der Zinkniederschlag manganhaltig wurde.

Ganz wesentlich ändern sich die Ergebnisse der Trennung, wenn das Zink bei Gegenwart von Alkaliazetat gefällt wird; dies tritt besonders bei Anwendung größerer Mengen des letzteren hervor, also z. B. in Fällen, wo man vorher zur Trennung größerer Mengen Eisen von Zink, Nickel, Kobalt, Mangan das Azetatverfahren ausgeführt hatte. Schon z. B. bei der Trennung von 0,04 g Nickel und 0,1 g Zink, in 100 ccm Flüssigkeit, bei Anwendung von 3 % freier Essigsäure und 1,5 g Natriumazetat fiel das Zinksulfid weißgrau aus, desgl. bei 0,05 g Eisen und 0,1 g Zink in 250 ccm, bei 6 % freier Essigsäure und 1,5 g Natriumazetat, gelbgrau, bei 0,04 g Kobalt und 0,1 g Zink in 100 ccm, bei 6 % freier Säure und 1 g Salz, sogar bereits grünlichgrau. Auch bei Zusatz von mehr Essigsäure wurden die Resultate nicht besser, entgegen Baubignys Angaben, ebenso nicht bei stärkerer Verdünnung, in Übereinstimmung mit diesem Forscher. Ein Einfluß der Fällungstemperatur auf die mehr oder minder starke Verunreinigung des Schwefelzinks wurde nicht beobachtet. Bei der Fällung selbst war die Farbe des Niederschlags zuerst fast oder rein weiß, und erst nach etwa 10 Minuten oder später mengte sich anderes Schwefelmetall dem Niederschlage bei, so daß sich verschiedenfarbige Schichten, nach oben zu dunkler, beobachten ließen. Aber es wäre fehlerhaft, das Einleiten des Schwefelwasserstoffes zu zeitig abzubrechen, da dann häufig noch Zink in Lösung sein könnte. Je mehr Natriumazetat vorhanden ist, um so unreiner werden die Niederschläge bei der Fällung, desgl. um so schleimiger und voluminöser, desto schwerer lassen sie sich auch filtrieren und geben desto leichter trübe Filtrate.

Diese von mir gemachten Beobachtungen stimmen über-

ein mit denen von Döhler[1]); nach ihm fällt, obwohl er nur 0,05 g Zink von noch viel weniger Nickel trennte, bei Zusatz von 1 g Natriumazetat viel Nickel mit; er konnte die mitfallende Menge des letzteren durch Erhöhung des Essigsäuregehaltes reduzieren; aber reines Schwefelzink erhielt er so nicht.

Die Trennung des Zinks von Mangan gelang auch bei Anwesenheit von Alkaliazetat, aber nur bei Gegenwart nicht allzugroßer Manganmengen im Verhältnis zu der des Zinks. Hier darf man sich durch die rein weiße Farbe des Zinksulfides betreffs eines Mangangehaltes nicht beirren lassen.

Eine hornartige und spröde Beschaffenheit der getrockneten Zinkniederschläge, wie sie Hampe (a. a. O.) erwähnt, konnte gleichfalls in mehreren Fällen beobachtet werden.

Man erkennt aus den Resultaten der teilweise ohne, teilweise bei Gegenwart von Alkaliazetat ausgeführten Zinkfällungen, daß die Trennung von Nickel, Kobalt und Eisen nur dann gelingt, wenn man den Alkaliazetatzusatz und damit die Säureverhältnisse der Lösung geradeso regelt, daß zwar alles Zink gefällt wird, das andre Metall aber noch in Lösung bleibt, wobei man gleichzeitig auch ein gut filtrierbares Zinksulfid erhalten wird. Die Erfüllung der genannten Bedingung ist nicht ganz leicht, zumal man häufig die vorhandenen Metallmengen nicht genau kennen wird. Außerdem hängt der Erfolg der Trennung auch sehr ab von dem Verhältnis der zu trennenden Metallmengen, so daß die Methode nur bei großem Zinküberschuß anwendbar ist.

Alles dies sind Forderungen, wie sie beim praktischen analytischen Arbeiten am seltensten vorhanden sind. Meist enthält die Lösung schon mehr Alkaliazetat als zweckmäßig ist, wenn vorher das Azetatverfahren ausgeführt worden war. Man müßte dann, um für die Abscheidung des Zinks günstige Verhältnisse zu schaffen, erst die Metalle mit Natriumkarbonat fällen, zur Entfernung der störenden Salze, dann in Säure lösen und nun die erforderlichen günstigen Bedingungen schaffen. Ferner sind auch in dem häufigsten Falle der Nickel-Zinktrennung, der Neusilberanalyse, die Verhältnisse der zu trennenden Metallmengen ungünstige. Man würde bei der Fällung ein unreines Zinksulfid erhalten, das man lösen und wieder fällen müßte, da eben bei größeren Mengen Nickel

[1]) Ch. Ztg. 23, 399 (1899).

die vorhandene freie Essigsäure zu schwach ist, um die Mitfällung des anderen Metallsulfides zu verhindern[1]). — Ein dritter Nachteil des Arbeitens in essigsaurer Lösung ist der, daß essigsaure Filtrate zur Bestimmung der noch vorhandenen Metalle weniger geeignet sind, als z. B. ameisensaure oder mineralsaure Lösungen[2]).

Aus diesen Gründen empfiehlt es sich, von der Fällung des Zinks in essigsaurer Lösung ganz Abstand zu nehmen, zumal die in folgendem besprochenen Methoden in jeder Beziehung guten Ersatz bieten.

Die Fällung des Zinks in ameisensaurer Lösung.

Die bisherigen Untersuchungen ergaben folgendes:

Hampe (a. a. O.), der, abgesehen von Delffs (a. a. O.) diese Art der Fällung zuerst anwandte, schreibt als Bedingungen vor: Fällung in der Wärme, bei einem Gehalte von mindestens 15—20 ccm Ameisensäure (spez. Gew. 1,2), entsprechend, bei 250—500 ccm Gesamtvolumen, einem prozentualen Säuregehalte der Lösung von 7—3 %[3]); dabei soll die Menge des noch anwesenden Metalles nicht zu groß sein; Auswaschen mit Wasser, das Schwefelwasserstoff, wenig Ameisensäure und Ammoniumformiat enthielt. Am leichtesten soll sich Eisen dem Schwefelzink beimengen. Hampe wandte ziemlich stark ameisensaure Lösungen an, allerdings auch beträchtliche Zinkmengen, und nach Bragard[4]) „hindert dieselbe Säuremenge, die bei einer kleineren Menge Zink nachteilig wirkt, bei einer größeren die Fällung nicht“. Immerhin erkennt man aus Hampes Belegen, daß er meist ca. 0,2 % Zink zu wenig fand, was sich vielleicht durch Inlösunghalten kleiner Zinkmengen durch die Ameisensäure erklärt. — v. Berg[5]) reduzierte denn die Menge der letzteren auch stark; er trennte 0,12 g Zink von 0,17 g Eisen in 360 ccm Flüssigkeit bei einer Säurekonzentration von 0,75 %, wobei das Zinksulfid eisenfrei fiel. Bei einem Säuregehalt der Lösung von mehr als 1,5 % auf

[1]) Classen, Ausgew. Meth. d. anal. Ch. I, 413.

[2]) Vgl. hierüber das b. Formiatverfahren S. 21 u. S. 31 Gesagte.

[3]) Der Übersichtlichkeit halber und zum besseren Vergleiche wurden diese Angaben sowie die folgenden über Säurezusatz sämtlich auf den Prozentgehalt der Lösungen an freier Ameisensäure umgerechnet.

[4]) Z. anal. Ch. 27, 209 (1888).

[5]) Z. anal. Ch. 25, 512 (1886).

0,24 g Zink und 300 ccm blieb Zink gelöst. Ähnliches fand er für Zink und Nickel. Bei der Trennung derselben Gewichtsmengen Zink und Kobalt und den gleichen Verhältnissen wie oben erhielt v. Berg stets unreines Schwefelzink. Er betont besonders, daß man bei größerer Verdünnung mit verhältnismäßig geringeren Mengen Säuremengen zur Erzielung guter Resultate auskommen könne, in Übereinstimmung mit dem Ostwaldschen Satze[1]), daß die Wirkung der Säuren bei größerer Verdünnung zunimmt. Er vermehrte daher, bei gleichbleibender Ameisensäuremenge, die Quantität des zugesetzten Wassers und erhielt so obige günstige Resultate. Außerdem setzte er aber zur Bindung der bei der Fällung freiwerdenden Mineralsäure etwas Natriumformiat zu, dessen Menge aus bekannten Gründen nicht groß sein darf, nach v. Berg etwa äquivalent der Hälfte des vorhandenen Zinksulfats. — Bragard erwähnt keinen solchen Formiatzusatz; er macht die Menge der zuzusetzenden Ameisensäure abhängig von der Menge des Zinks und Nickels etc. Bei einem höheren Säuregehalt der Lösung als 3,3 %, auf 0,0325 g Zink und 200 ccm, blieb Zink gelöst. Er empfiehlt, das Zink in der Kälte zu fällen, und dann zu erwärmen, da man dann mit weniger Säure auskommen soll. Umgekehrt sind bei 0,03 g Nickel etwa 5 ccm Ameisensäure (spez. Gew. 1,1136) nötig, d. s. bei 200 ccm Flüssigkeit 1,1 %, damit kein Schwefelnickel mitfällt. Ist bei Anwesenheit von viel Nickel mehr Ameisensäure nötig, so ist stärker, auf etwa 500—600 ccm, zu verdünnen damit kein Zink gelöst bleibt. Nach Bragard „darf man bei größeren Zinkmengen die Säuremenge nicht proportional steigern, da bei einer solchen eine größere Menge Ameisensäure frei wird.“ Nach meiner Ansicht fällt die freiwerdende Säure bei der vielmal größeren primär vorhandenen Menge nicht sehr ins Gewicht; es würde sogar, wenn Bragard nicht Alkaliformiat zusetzte, was er, wie gesagt, anzugeben unterläßt, keine Ameisensäure bei der Fällung frei werden, sondern Mineralsäure. Über die Trennung des Zinks von Kobalt macht er keine Angaben Das Hauptmerkmal an seiner Arbeitsweise ist das Fällen aus stark verdünnten Lösungen, z. B. 500 ccm auf 0,0325 g Zink und 0,0096 bezw. 0,048 g Nickel, also auch bei kleineren Metallmengen, was das Arbeiten

[1]) J. prakt. Ch., neue Folge 19, 468.

entschieden erschwert. — Döhler (a. a. O.), der ebenfalls die Trennung von Zink und Nickel in ameisensaurer Lösung prüfte, erwähnt leider nicht die Stärke der benutzten Ameisensäure, weshalb seine Angaben mit denen der übrigen Autoren nicht vergleichbar sind. Er trennte nur geringe Metallmengen, 0,05 g Zink und 0,001 g Nickel, wobei er vor der Fällung des Zinks 0,2 g Natriumformiat zusetzte. — Neumann[1]) endlich prüfte die Trennung des Zinks von Mangan nach dieser Methode, die er als brauchbar zur Trennung beider in den verschiedensten Mengenverhältnissen fand.

Aus diesen hier im Auszug wiedergegebenen Untersuchungen läßt sich erkennen, daß sie auf ziemlich verschiedenen theoretischen Grundlagen aufgebaut sind (vgl. insbes. v. Berg und Bragard). Auffallend ist vor allem das Arbeiten mit großen Flüssigkeitsmengen, die für nötig erachtet wurden, um die lösende Wirkung der freien Ameisensäure auf das Schwefelzink abzuschwächen. Dem steht der Ostwaldsche Satz gegenüber[2]): „Je konzentrierter die Lösung und je schwächer dissoziiert die Säure ist, um so weniger Zink entgeht der Fällung.“ Nach den obigen Untersuchungen empfiehlt es sich ferner nicht, mit mehr als 3% freie Ameisensäure enthaltenden Lösungen zu arbeiten, wenn nicht Zink gelöst bleiben soll. Dabei waren die absoluten angewandten Metallmengen und damit die Metallkonzentrationen der Lösungen ziemlich verschieden, sowohl in Bezug auf Zink als auf Nickel etc.

Bei den folgenden von mir ausgeführten Versuchen war die Arbeitsweise ganz der beim Arbeiten in essigsaurer Lösung entsprechend:

Wichtig ist auch hier wieder die Gegenwart des neutralen Alkalisalzes der gleichen Säure, also in diesem Falle der Ameisensäure, bei der Fällung des Zinks, wie folgende Versuche zeigen: (s. nebenstehende Tab.)

Bei der Ausfällung von 0,1 g Zink als Schwefelzink aus Chloridlösung werden 0,11 g HCl frei, die zur Neutralisation ca. 0,2 g Natriumformiat erfordern. Es fragte sich nun, ob die hierbei freiwerdende Ameisensäure, sowie die primär vorhandene, bei größerem Säuregehalte die Fällung hinderte; das

[1]) a. a. O., 149.

[2]) Z. anal. Ch. 28, 57 (1889).

ist nach den untenstehenden Versuchen (Nr. 1 u. 2, dergl. Nr. 6 u. 7.) kaum der Fall; vielmehr ist die ev. freiwerdende

Versuchsreihe II:

Nr.	Angewandt g Zn	Vol. ccm	Proz. Geh. d. Lös. an freier Ameisensäure	Zugesetzt g $NaCHO_2$	Gefunden g ZnS	d. entspr. g Zn	Verlust an Zn: Proz.
1	0,1001	100	3	—	0,1404	0,0942	5,9
2	0,1001	100	1	—	0,1416	0,0950	0,1
3	0,1001	200	3	—	0,1474	0,0989	1,2
4	0,1001	300	3	—	0,1483	0,0995	0,6
5	0,1001	100	3	1	0,1487	0,0998	0,3
6	0,1001	100	1	0,25	0,1487	0,0998	0,3
7	0,1001	100	3	0,25	0,1490	0,1000	0,1

Chlorwasserstoffsäure die Ursache des Zinkverlustes, und letztrer muss durch größere Verdünnung oder durch Zusatz von Alkaliformiat zu beheben sein. Das zweite Mittel ist zweckmäßiger und zuverlässiger als eine relative Verdünnung; nur fragt es sich, ob es den Erfolg der Trennung (Mitfallen von Nickel etc.) beeinträchtigt. Bei Anwesenheit von nur geringen Mengen Zink, weniger als 0,005—0,01 g kann auch hier ein Alkaliformiatzusatz unterbleiben, entsprechend früher Gesagtem; nur darf dann der Gehalt der Lösung an freier Ameisensäure nicht groß sein. Ganz umgehen kann man die lösende Wirkung der Mineralsäure, wenn man die Metalle erst als Karbonate fällt und dann in Ameisensäure löst, was für Zink und Nickel gut gelingt, für Mangan und Kobalt nur unvollkommen (Bildung höherer Oxydationsstufen); dies Verfahren ist allerdings umständlich.

Das aus ameisensaurer Lösung gefällte Zinksulfid ist dichter, körniger und besser filtrierbar als das aus essigsaurer abgeschiedene. Nur bei großem Natriumformiatüberschuß erhält man ein voluminöses, schleimiges Sulfid, und man neigt, wenn man dieselbe Menge Zink einmal nur mit dem theoretisch erforderlichen Zusatz von Natriumformiat fällte, dann aber bei Anwesenheit eines größeren Überschusses dieses Salzes, zu Täuschungen über die beiderseits vorhandenen Sulfidmengen. Also auch hier ist die Menge des anwesenden neutralen Alkaliformiates von Wichtigkeit. Das Festsetzen des Schwefelzinks an die Glaswandung ist ein Übelstand, der sowohl bei Fällungen in der Wärme wie in der Kälte vorkommen

kann, aber durchaus nicht nur bei zu sauren Lösungen, wie Pufahl (a. a. O.) angibt. — Die Fällungen wurden bei den obigen und den folgenden Versuchen, wenn nichts anderes erwähnt, bei 50—60° begonnen und während des Abkühlens die Einleitung des Gases bis zur Sättigung fortgesetzt. Die erste Trübung trat auch hier[1]) nur allmählich ein, bis sich nach einiger Zeit das Schwefelzink wolkig abschied. Man umgeht das Festsetzen am Glase, wenn man Gläser benutzt, deren Wandungen noch nicht angegriffen, also glatt sind. Dann lassen sich event. absetzende Krusten durch Abspritzen und Reiben meist entfernen. Sonst löst man dieselben nach Hampe (a. a. O.) in Salpetersäure, fällt mit Schwefelammonium und gibt den geringen Niederschlag zur ausgewaschenen Hauptmenge. Die erhaltenen Zinksulfidniederschläge waren nach dem Trocknen stets pulverig und leicht vom Filter zu entfernen.

Bei den nun vorgenommenen Trennungsversuchen wurde mit Flüssigkeitsmengen von 100—300 ccm und Säuregehalten von 0,5—3 % Ameisensäure gearbeitet, und zwar wurde gleich von vornherein Natriumformiat zur Neutralisation der freiwerdenden Mineralsäure zugesetzt. Ist diese zugesetzte Menge zu groß, so beeinträchtigt sie allerdings die Trennung, und man erhält unreine Zinkniederschläge; aber die Trennung bei Anwesenheit von nur soviel Natriumformiat als theoretisch erforderlich ist, gelingt gut. Mangan kann man bis zur doppelten Menge desselben im Verhältnis zum Zink trennen, auch bei Zusatz von mehr Alkaliformiat als erforderlich; bei Gegenwart von mehr Mangan empfiehlt es sich aber, das gefällte Schwefelzink auf Reinheit zu prüfen. Für die Trennung des Zinks von Nickel, Kobalt, Eisen geben folgende Zahlen die Grenzen nach der ungünstigen Seite hin wieder: Die Sulfidniederschläge enthielten höchstens Spuren oder waren frei von fremden Metallen bei Anwendung von

0,15 g Nickel, 0,1 g Zink, 3 % Ameisens., 0,3 g Natriumform.;
0,1 g Eisen, 0,1 g „ 3 „ „ , 0,3 g „ ;
0,03 g Kobalt, 0,1 g „ 3 „ „ , 0,3 g „ ,

wobei das Gesamtvolumen stets 150 ccm betrug.

Bei diesen angewandten Metallmengen läßt sich also auch ohne die von anderen Chemikern verlangte große Verdünnung

[1]) Vgl. Treadwell, a. a. O., II, 109.

eine Trennung herbeiführen, wobei das Zinksulfid quantitativ gefällt wird, und zwar in einer gut filtrierbaren, dichten Form.

Wächst das Verhältnis der Menge des noch vorhandenen Metalles zur Zinkmenge, so führte nach meinen Versuchen auch eine größere Verdünnung der Lösung, unter Beibehaltung der gleichen Säurekonzentration nicht zum Ziele; es ist dann vielmehr im Niederschlage eine Wiederholung des Verfahrens erforderlich.

Die Möglichkeit der Trennung bei einmaliger Fällung, innerhalb der angegebenen Grenzen, zeigen folgende quantitativen Trennungsversuche, bei denen Zink als Sulfid, Mangan ebenfalls als Schwefelmetall bestimmt wurde, während Nickel und Kobalt wie beim Formiatverfahren in Sulfate verwandelt und elektrolytisch abgeschieden wurden Eisen wurde als Oxyd bestimmt.

Versuchsreihe III.

1. Angewandt: 0,1001 g Zn; 0,1133 g Ni.
   Zugesetzt: 3 % CH_2O_2, 0,3 g $NaCHO_2$.
   Gefunden: 0,1498 g ZnS, entspr. 0,1005 g Zn; 0,1131 g Ni.
2. Angewandt: 0,2002 g Zn; 0,1932 g Ni;
   Zugesetzt: 3 % CH_2O_2; 0,7 g $NaCHO_2$.
   Gefunden: 0,2981 g ZnS, entspr. 0,2000 g Zn; 0,1928 g Ni.
3. Angewandt: 0,1502 g Zn; 0,1520 g Fe.
   Zugesetzt: 3 % CH_2O_2; 0,5 g $NaCHO_2$.
   Gefunden: 0,2246 g ZnS, entspr. 0,1507 g Zn; 0,2167 g Fe_2O_3, entspr. 0,1516 g Fe.
4. Angewandt: 0,1502 g Zn; 0,0273 g Co.
   Zugesetzt: 3 % CH_2O_2; 0,5 g $NaCHO_2$.
   Gefunden: 0,2232 g ZnS, entspr. 0,1498 g Zn; 0,0270 g Co.
5. Angewandt: 0,1001 g Zn; 0,2125 Mn.
   Zugesetzt: 2 % CH_2O_2; 0,3 g $NaCHO_2$.
   Gefunden: 0,1498 g ZnS, entspr. 0,1005 g Zn; 0,3355 g MnS, entspr. 0,2119 g Mn.

Die Fällung des Zinks nach der Treadwellschen Aussalzmethode.

Überaus vereinfacht hat Treadwell die Trennung des Zinks mittelst Schwefelwasserstoffs (a. a. O.). Seine Methode, die aus dem Zimmermannschen Rhodanatverfahren ent-

standen ist, beruht auf der Überführung des gebildeten „Hydrosols“ des Schwefelzinks in „Hydrogel“ durch ein indifferentes Salz. Dabei schreibt er folgende Bedingungen vor: Die Lösung soll das Zink und Nickel als Chlorid oder Sulfat enthalten; die Summe der Oxyde betrage ca. $^1/_4$ % der Lösung; Zusatz von 8—10 Tropfen doppeltnormaler Salzsäure, desgl. von 2 % Ammoniumchlorid oder -sulfat (bezogen auf die gesamte Flüssigkeit); Fällen bei 50°; Absitzenlassen des Zinksulfides in mäßiger Wärme, Auswaschen mit 2 % Ammonsalz enthaltendem Schwefelwasserstoffwasser. — Treadwell arbeitet also mit keiner der vielen sonst vorgeschlagenen, zum Teil recht fernliegenden Säuren, sondern nur mit Salzsäure und Ammoniumchlorid oder -sulfat, bezw. den entsprechenden Kaliumsalzen. Die mittelst dieser Methode von Kramers (a. a. O.) für die Zink-Nickel-Trennung gefundenen Werte ließen die Anwendung derselben als recht aussichtsvoll erscheinen, weshalb auch ihre Brauchbarkeit zur Trennung des Zinks von Kobalt und Eisen geprüft wurde.

Nach Schneider[1]) wird bei Gegenwart freier Schwefelsäure nur dann alles Zink praktisch gefällt, wenn der Gehalt der Lösung an freier Säure 0,1 % nicht übersteigt. Nach Baubigny[2]) ist die Fällung des Zinks aus schwach schwefelsaurer Lösung praktisch vollkommen, wenn das Gewicht der freien Säure nicht größer ist als das 5—6fache derjenigen, die mit dem Salze verbunden ist; dabei soll die Lösung auf 100 ccm höchstens 0,3 g Zinkchlorid oder -sulfat enthalten. Über die Trennung des Zinks von Nickel und Kobalt in neutraler Sulfatlösung schreibt Baubigny: Wenn die Menge des vorhandenen Nickels höchstens ein Drittel des vorhandenen Zinks beträgt, so gelingt die Trennung in rein wässeriger Lösung, auf gleichem Wege gelingt die Trennung des Zinks von Kobalt nur dann, wenn sehr wenig von letzterem vorhanden ist. — Er versuchte daher eine Scheidung beider Metalle bei Gegenwart einer gewissen Menge freier Schwefelsäure, aber ohne bessere Resultate zu erhalten. Er empfiehlt daher für die Trennung von Kobalt eine Wiederholung der Methode. — Pufahl (a. a. O.) fällt das Zink in schwach schwefelsaurer Lösung bei einer Verdünnung von 0,1 g Zink auf 100 ccm durch

[1]) Z. anal. Ch. 22, 56 (1883).
[2]) C. r. 108, 236; 107, 1148.

$1^1/_2$—2stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff, nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak; dann empfiehlt er aber, das Filtrat zu konzentrieren, zu neutralisieren, schwach mit $\frac{n}{1}$-Schwefelsäure anzusäuren und nochmals 1 Stunde einzuleiten, wobei sich nach längerer Zeit oft noch Schwefelzink abscheidet. — Alle diese Angaben gelten zwar für Abwesenheit indifferenter Ammon- oder Kalisalze, lassen aber doch einen Schluß auf den bei der Fällung des Zinks zulässigen Gehalt der Lösung an freier Mineralsäure zu.

Zuerst stellte ich einige Versuche zur Prüfung der quantitativen Ausfällung des Zinks an, wobei als indifferentes Salz meist Ammoniumsulfat benutzt wurde, aus später zu erörternden Gründen. Übereinstimmend mit Kramers wurde die Abscheidung des Zinks praktisch als vollkommen gefunden; nur möchte ich empfehlen, bei größeren Mengen Zink das Volumen nicht zu stark zu reduzieren, bezw. einen zu hohen Säuregehalt anzuwenden, da bei Prüfung der betreffenden Filtrate sich öfters nach Zusatz von Ammoniak weiße Flocken von Zinksulfid isolieren ließen, deren Menge bis zu 0,5 % der Gesamtmenge bestimmt wurde. Es wird vielmehr besser sein, bei der Fällung größerer Mengen Zink als etwa 0,05 g bei etwas stärkerer Verdünnung zu arbeiten, als Treadwell angibt. Fällte man z. B. 0,1 g Zink aus 200 ccm Lösung, die 4 g Ammoniumsulfat und 8 Tropfen $\frac{2n}{1}$-Salzsäure enthielt, so wurden Filtrate erhalten, in denen auch nach längerem Stehen kein Zink nachzuweisen war.

Bezüglich der Trennung des Zinks von Nickel, Eisen und Kobalt wurden folgende Resultate erhalten: Gut gelang dieselbe bei Anwesenheit von Nickel und Eisen, auch bei größeren Mengen als Zink. So wurden z. B.

0,3 g Nickel von 0,1 g Zink, in 200 ccm Lösung, unter Anwendung von 4 g Ammonsalz und 12 Tropfen $\frac{2n}{1}$HCl,

0,06 g Nickel von 0,03 g Zink, in 75 ccm Lösung, unter Anwendung von 1,5 g Ammonsalz und 5 Tropfen $\frac{2n}{1}$HCl,

0,3 g Eisen von 0,1 g Zink, in 200 ccm Lösung, unter Anwendung von 4 g Ammonsalz und 12 Tropfen $\frac{2n}{1}$HCl,

0,2 g Eisen von 0,2 g Zink, in 200 ccm Lösung, unter Anwendung von 4 g Ammonsalz und 10 Tropfen $\frac{2n}{1}$ HCl, getrennt, wobei nickel- und eisenfreies Zinksulfid erhalten wurde.

Weniger gut gelang die Trennung des Kobalts, das wie bei allen vorhergehenden Methoden, auch hier die meisten Schwierigkeiten bietet. Durch den Zusatz von Ammonsalz werden zwar die Resultate etwas bessere; immerhin ist es unmöglich, größere Mengen Kobalt von Zink zu trennen, ohne daß etwas Kobaltsulfür mitfiele: Bei Anwendung von 0,2 g Kobalt und 0,1 g Zink, 3 g Ammoniumsulfat, 12 Tropfen $\frac{2n}{1}$-Salzsäure und 150 ccm Gesamtvolumen war das Schwefelzink grünlichweiß; bei je 0,1 g beider Metalle, 4 g Salz, 16 Tropfen Säure und 200 ccm Flüssigkeit weiß, mit einem Stich ins Blaugrüne, gefärbt. Erst bei Anwendung von 0,05 g Kobalt, 0,1 g Zink, 2 g Salz und 10 Tropfen Säure auf 100 ccm Gesamtvolumen oder von 0,08 g Kobalt auf 0,2 g Zink, 6 g Salz 25 Tropfen Säure und 300 ccm Flüssigkeit erhielt man kobaltfreie Niederschläge. Hiernach gelingt es erst bei halb so großer Metallkonzentration, als der von Treadwell für Nickel angegebenen, Kobalt von Zink zu trennen, wobei der Säuregehalt nicht mit reduziert werden darf. Die Menge des Kobalts muß stets kleiner als die des Zinks sein; andernfalls ist eine Wiederholung des Verfahrens unerläßlich.

Bei Anwendung von Schwefelsäure statt Salzsäure waren die Resultate die gleichen.

Hervorzuheben ist vor allem noch die vorzügliche Beschaffenheit des gefällten Schwefelzinks, die dieselbe ist wie beim Fällen unter richtigen Verhältnissen aus ameisensaurer Lösung.

Als Belege für das Gelingen der Trennung seien folgende quantitativen Bestimmungen angeführt: (s. nebenst. Tab.)

Die Bestimmung des Nickels und Kobalts im Filtrate geschah, nach Verjagung der freien Salzsäure, durch Eindampfen mit Schwefelsäure, am einfachsten auf elektrolytischem Wege. Es empfiehlt sich daher, bei der Zinkfällung gleich Ammoniumsulfat zuzusetzen, nicht erst Ammoniumchlorid. Am einfachsten gestaltet sich die Bestimmung des Nickels und Kobalt, wenn man, bei Gegenwart von Chloriden oder Nitraten, vor der Zinkfällung mit Schwefelsäure abdampft, zur Bildung einer

reinen Sulfatlösung, dann mit Ammoniak neutralisiert, die erforderliche Menge $\frac{2n}{1}$-Schwefelsäure und Ammoniumsulfat zusetzt und dann Schwefelwasserstoff einleitet. Man braucht

Versuchsreihe IV:

Nr.	Angewandt	Vol. ccm	Zugesetzt		Gefunden		
			g Ammoniumsulfat	Tropfen $\frac{2n}{1}$ HCl	g Zn S	entspr. g Zn.	im Filtrat
1	0,1001 g Zn 0,1133 g Ni	125	2,5	8	0,1487	0,0998	0,1130 g Ni
2	0,1001 g Zn 0,1932 g Ni	200	4	12	0,1498	0,1005	0,1927 g Ni
3	0,2002 g Zn 0,1545 g Co	350	7	30	0,2974	0,1996	0,1547 g Co
4	0,1001 g Zn 0,2280 g Fe	200	4 g NH_4Cl	10	0,1484	0,0996	0,3255 g Fe_2O_3, entspr. 0,2277 g Fe

dann im Filtrat nur dieses Gas zu verjagen, worauf man nach Zusatz von Ammoniak sofort Nickel und Kobalt elektrolytisch bestimmen kann.

Zusammenfassung und Folgerungen.

1. Die Trennung des Zinks von Nickel etc. mittelst Schwefelwasserstoff in fast neutraler Lösung nach Smith und Brunner ist nicht ganz zuverlässig, da die richtigen Verhältnisse bezüglich des Säuregehaltes der Lösung nur schwer zu treffen sind. Meist fällt gegen Ende der Zinkfällung etwas fremdes Metallsulfid mit. Ist man bestrebt, dies zu vermeiden, so wird die Trennung leicht nach der anderen Seite hin unvollkommen, d. h. es bleibt etwas Zink gelöst. Am besten gelingt noch die Trennung des Zinks von Mangan (bis etwa zur gleichen Menge beider).

2. Die Trennung in essigsaurer Lösung ist ebenfalls keine scharfe, da bei Anwesenheit des zur quantitativen Abscheidung des Zinks erforderlichen neutralen Alkaliazetates auch eine größere Menge freier Essigsäure das Mitfallen von Schwefelnickel etc. nicht verhindern kann. Die Mengen der mitgerissenen anderen Metallsulfide hängen einmal ab von der Größe des Natriumazetatzusatzes, dann von dem Verhältnis der Menge des Zinks zu der des noch vorhandenen Metalles,

endlich von letzterem selbst, und zwar fällt am leichtesten Kobalt, dann Eisen und Nickel, am schwersten Mangan mit dem Zinksulfid aus.

3. Die Methoden 1 und 2 werden völlig ersetzt durch die Fällung des Zinks aus ameisensaurer Lösung und durch die Aussalzmethode von Treadwell.

4. Bei der Fällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff aus ameisensaurer Lösung zur Trennung von Nickel etc. setzt man zur Erzielung guter Resultate nur so viel Alkaliformiat zu, als zur Neutralisation der bei der Fällung freiwerdenden Mineralsäure erforderlich, d. h. für 0,1 g Zink rund 0,2—0,3 g Natriumformiat. Der Erfolg der Trennung ist weniger abhängig von dem Säuregehalt und dem Verdünnungsgrad der Lösung, als vielmehr von der Menge des vorhandenen Natriumformiates, der des noch vorhandenen Metalles im Verhältnis zur Zinkmenge und dem betreffenden anderen Metalle selbst. Bei Zusatz größerer als der theoretisch erforderlichen Mengen Natriumformiat wird der Erfolg der Trennung dadurch beeinträchtigt, daß das überschüssige Salz die Wirkung der freien Säure stark abschwächt. Der Gehalt der Lösung an freier Ameisensäure soll dabei 3 % nicht überschreiten. Die Trennung gelingt aber ohne die große, früher als notwendig erachtete Verdünnung der Lösung, wobei man auf 0,2—0,3 g Metall, bezogen auf die Summe der zu trennenden Metalle, mit 150 ccm Gesamtvolumen auskommt. Die Trennung ist eine vollständige, aber nur in gewissen Grenzen, bezüglich der zu trennenden Metallmengen: Nickel läßt sich bis zur doppelten Menge, Eisen bis zur gleichen, Kobalt nur in $^1/_5$ bis $^1/_6$ so großer Menge des vorhandenen Zinks trennen, während von Mangan bedeutend mehr als die doppelte Menge vorhanden sein kann. — Ist man betreffs der Mengen der zu trennenden Metalle im unklaren, so empfiehlt es sich, so zu arbeiten, daß alles Zink ausgefällt wird, wobei man sich darauf gefaßt machen muß, daß etwas Nickel etc. mit ausfällt; denn es ist leichter, die geringen Mengen des letzteren durch Auflösen des Zinkniederschlages und Wiederholung der Fällung von der größeren Menge Zink zu trennen, als umgekehrt nicht ausgefälltes Zink im Filtrat von der im Verhältnis nunmehr größeren Menge Nickel etc. zu trennen.

5. Sowohl bei der Fällung in essigsaurer als in ameisensaurer Lösung wurde beobachtet, daß die Menge des vorhandenen Alkaliazetats oder -formiats von Einfluß ist auf die

Beschaffenheit des gefällten Zinksulfides, und zwar erhält man bei Anwesenheit von wesentlich größeren Mengen dieser Salze, als zur quantitativen Fällung des Zinks erforderlich sind, auch bei größerem Säuregehalt der Lösung, schleimiges, voluminöses und schlecht filtrierbares Schwefelzink, während der Niederschlag bei Innehaltung günstiger Bedingungen körnig und dicht ist.

6. Die Aussalzmethode von Treadwell, d. h die Fällung des Zinks mittelst Schwefelwasserstoff aus schwach mineralsaurer Lösung bei Gegenwart genügender Mengen indifferenter Salze, läßt bei der Trennung noch größere Mengen Nickel und Eisen zu, als bei 4 angegeben, und bietet auch bei der Trennung des Kobalts größeren Spielraum (bis fast zur gleichen Menge wie Zink), wobei allerdings im letzteren Falle die Metallkonzentration der Lösung geringer sein muß, als Treadwell für Nickel angibt. Bei Vorhandensein größerer Zinkmengen ist es sicherer, den Säuregehalt der Lösung etwas herabzusetzen, bezw. das Volumen entsprechend zu vergrößern, um zu verhüten, daß etwas Zink in Lösung bleibt. — Auch bei dieser Methode erhält man ein dichtes, gut filtrierbares Zinksulfid.

7. Hervorgehoben sei nochmals, daß die Trennung des Zinks als Sulfid von Nickel etc. nur gelingt, wenn die angegebenen Mengenverhältnisse zwischen den zu trennenden Metallen bestehen, und daß bei Anwesenheit größerer Mengen der anderen Metalle das Verfahren auch hier wiederholt werden muß, daß man also nicht beliebige Mengen Zink von beliebigen Mengen Nickel etc. durch einmalige Fällung des Schwefelzinks trennen kann. Hieraus lassen sich für das praktisch-analytische Arbeiten leicht die betreffenden Konsequenzen ziehen.

8. Welche der beiden oben empfohlenen Methoden man in einem bestimmten Falle anwenden wird, hängt von den Umständen ab. Hatte man eine reine Lösung der Metallsalze, so ist die Aussalzmethode vorzuziehen, bei Gegenwart von Nickel und Kobalt unter Anwendung von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat, da man dann diese Metalle im Filtrate gleich elektrolytisch bestimmen kann. War man gezwungen, vorher größere Mengen Eisen von Zink, Nickel etc. gemeinsam zu trennen, so würde, bei Anwendung des Azetatverfahrens, eine Fällung des Zinks direkt in der überschüssiges

Natriumazetat enthaltenden Lösung aus bekannten Gründen nicht angebracht sein, da man ein unreines, schlecht filtrierbares Zinksulfid erhalten würde. Auch empfiehlt es sich nicht, nach Zusatz von Ameisensäure direkt in solchen Lösungen die Zinkfällung vorzunehmen; man fällt vielmehr zuerst die vorhandenen Metalle mit Natriumkarbonat und löst die Karbonate in Ameisensäure bezw. Mineralsäure, worauf man die Trennung des Zinks nach einer der beiden Methoden vornehmen kann. — Nicht nötig wäre diese Karbonatfällung, wenn man bei der Eisentrennung anstatt des Azetatverfahrens das Formiatverfahren angewandt hatte; man bedient sich, besonders bei Anwesenheit von Nickel und Kobalt, dabei zweckmäßig des des Ammoniumformiates, das man in nicht zu großem Überschusse zusetzt. Das Filtrat vom Formiatverfahren wird konzentriert, Ameisensäure zugesetzt und nun das Zink gefällt. War aus irgend einem Grunde eine größere Menge Ammoniumformiat zugesetzt worden, als dem Erfolge der Trennung des Zinks von Nickel etc. und der Beschaffenheit des ausfallenden Zinksulfides günstig wäre, oder überstieg die Menge der anderen Metalle die des Zinks wesentlich, so wendet man besser die Aussalzmethode an. Man dampft dann das Filtrat vom Formiatverfahren mit Schwefelsäure ein, zur Bildung einer reinen Sulfatlösung, die man mit Ammoniak neutralisiert, um die richtigen Säureverhältnisse leichter treffen zu können, dann mit doppeltnormaler Mineralsäure versetzt (Ammonsalz ist schon genügend vorhanden) und mit Schwefelwasserstoff sättigt.

3. Die Trennung des Kobalts von Mangan und Eisen durch Kaliumnitrit.

Zur Trennung des Kobalts von allen übrigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe dient besonders die Fähigkeit dieses Metalles, beständige komplexe Salze zu bilden, die bei ihm stärker ausgeprägt ist als bei Nickel, wie man an den komplexen Cyanverbindungen erkennt. Besonders tritt diese Eigenschaft auch zutage bei der Bildung des Kaliumkobaltinitrits, als welches man das Kobalt von Nickel trennt. Diese wichtige Trennungsmethode, welche jahrzehntelang der Gegenstand eingehender kritischer Untersuchungen namhafter Chemiker war, ist auch zur Trennung des Kobalts von Zink vorgeschlagen worden, doch fanden neuerdings Rosenheim und

Huldschinsky[1]), daß sie in diesem Falle ungenaue Werte gibt, indem bis 1 % der vorhandenen Zinkmenge im Kobaltniederschlage zurückbleiben kann.

Aufmerksam gemacht durch dieses Resultat einer neueren Untersuchung, schien es mir wichtig, die Methode auch für die Trennung des Kobalts von Mangan zu prüfen, wofür sie ebenfalls wiederholt empfohlen worden ist[2]). Da in der analytischen Praxis häufig der Fall vorliegt, Kobalt bei Anwesenheit von Eisen von Mangan zu trennen, z. B. bei der Bestimmung des Kobaltgehaltes in neukaledonischen Erdkobalten, wurde die Brauchbarkeit der Methode auch für die Trennung des Kobalts von Eisen geprüft.

1. Trennung des Kobalts von Mangan. Die betreffenden Autoren geben nur an, daß die Arbeitsweise dieselbe sei wie bei der Trennung von Nickel. — Die Abscheidung des Kobalts als Kaliumkobaltinitrit wird zweckmäßig nur da angewandt, wo eine reine Metallösung vorhanden und größere Mengen Alkali- oder Ammonsalze (von Silikataufschlüssen, Azetatverfahren etc.) abwesend sind. Sind solche vorhanden, so fällt man das Kobalt und die von ihm zu trennenden Metalle zuerst mit Natriumkarbonat oder Schwefelammonium aus und löst nun in Mineralsäure, unter Herstellung der für die Fällung des Kobalts geeigneten Bedingungen. Letztere bestehen vor allem in starker Konzentration der Lösung. Gerade diese würde aber bei Anwesenheit größerer Mengen fremder Salze unmöglich sein.

Die von mir ausgeführten Trennungsversuche wurden im Chlorid-, Nitrat- und Sulfatlösung vorgenommen. Als Versuchslösungen dienten die S. 42 angegebenen Metallösungen, außerdem in ganz analoger Weise hergestellte Nitratlösungen von folgendem Gehalte:

1 ccm Kobaltnitratlösung = 0,004881 g Co.
1 ccm Mangannitratlösung = 0,006880 g Mn.

Bei Anwendung von Chloriden oder Nitraten bietet die Konzentration der Flüssigkeit keine Schwierigkeit; sie gelingt bei je 0,1 g Metall sogar auf 1—2 ccm. In Sulfatlösung bildet sich aber bei zu starkem Einengen leicht etwas schwerlös-

---

[1]) Z. anorg. Ch. 32, 84.

[2]) Rose-Finkener, a. a. O.; II, 132. Fresenius, a. a. O., I, 582. v. Buchka, a. a. O., II, 93; Classen, a. a. O., I, 429.

liches Kobaltsulfat, das sich als feinkörniger Niederschlag zu Boden setzt. Hier ist daher eine etwas stärkere Verdünnung zu empfehlen. Die konzentrierte, schwach saure Lösung wurde nun mit wenigen Tropfen Alkalihydroxyd und Essigsäure schwach essigsauer gemacht und darauf mit dem doppelten Volumen vorher mit Essigsäure schwach angesäuerter Kaliumnitritlösung (50 %) versetzt. Die weitere Arbeitsweise war die sonst übliche. Das Kaliumkobaltnitrit wurde dann in Schwefelsäure gelöst und das Kobalt elektrolytisch abgeschieden. Das Mangan wurde als Sulfür bestimmt.

Sowohl in Chlorid- und Nitrat-, als auch in Sulfatlösung ging die Trennung beider Metalle gut von statten: das Kobalt war manganfrei, und man konnte auch größere Mengen beider voneinander trennen. Erst von mehr, als der doppelten Menge Mangen an waren Spuren desselben beim Kobalt zu finden.

Belege:

Nr.	Angewandt		in Form von	Gefunden		
	g Co	g Mn		g Co	g MnS	entspr. g Mn
1	0,0515	0,0708	Chlorid	0,0511	0,1116	0,0705
2	0,1030	0,1416	„	0,1028	0,2249	0,1420
3	0,1030	0,2832	„	0,1035	0,4474	0,2825
4	0,0488	0,1376	Nitrat	0,0484	0,2196	0,1370
5	0,1092	0,1221	Sulfat	0,1086	0,1926	0,1216
6	0,2148	0,2442	„	0,2179	0,3857	0,2436

2. Trennung des Kobalts von Eisen.

Verfährt man hier, wie bei der Abscheidung des Kaliumkobaltinitrits sonst üblich, so erhält man, wie angestellte Versuche lehrten, in Chlorid- und Nitratlösung bei geringen Mengen beider Metalle, etwa bis zu je 0,05 g, befriedigende Resultate. Die Lösungen sind hier natürlich durch das zum Teil gebildete Ferriazetat tiefrotbraun gefärbt. Das sonst häufig empfohlene Stehenlassen derselben nach der Fällung in gelinder Wärme muß hier unterbleiben, zur Vermeidung einer Ausfällung von basischem Eisensalz. Auch bei Gegenwart von mehr als der gleichen Menge Eisen enthält das Kobalt in diesen Fällen nur Spuren Eisen, die bei der Elektrolyse des ersteren nicht nachteilig wirken. Das Einengen der Lösung bietet hier, vor der Fällung, ebenfalls kaum

Schwierigkeiten, besonders wenn man sie schwach sauer hält, so daß sich kein basisches Ferrisalz abscheiden kann.

Wendet man beiderseits größere Metallmengen an, so erhält man eisenhaltige Kobaltniederschläge; bei längerem Stehen bildet sich meist sogar über dem dichten Kaliumkobaltinitrit ein voluminöser Niederschlag von braungelbem basischem Ferrisalz. Das zwingt dazu, den unreinen Kobaltniederschlag nach dem Abfiltrieren zu lösen und nochmals zu fällen. Aber auch dann bleiben, besonders bei großem Eisenüberschuß, häufig noch wägbare Mengen des letzteren beim Kobalt, ganz abgesehen davon, daß die Methode infolge der doppelten Fällung und der damit zusammenhängenden Operationen langwierig wird.

Sind die Metalle als Sulfate in Lösung, wie man sie bei der Kobaltbestimmung in sulfidischen Mineralien oder in Steinen, Speisen nach dem Verjagen der überschüssigen Säure total oder teilweise erhält, so ist es schwierig, beim Eindampfen eine Salzabscheidung zu vermeiden. Hier kommt ganz besonders der früher erwähnte Punkt in Betracht, daß die Lösung beim Einengen frei von indifferenten Salzen ist, besonders da auch nur wenig freie Säure vorhanden sein soll. Schon bei Anwendung geringer Mengen Eisen, z. B. 0,05 g, wird dasselbe bei stärkerem Einengen der Lösung leicht als körniges, weißes, basisches Sulfat abgeschieden; bei beträchtlicheren Mengen sind die Schwierigkeiten noch größer, d. h. man darf hier erst recht nicht weit konzentrieren und muß, um das Eisen in Lösung zu halten, einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zufügen. Je mehr von letzterer zurückbleibt, um so stärker kann man zwar konzentrieren, um so mehr Alkalihydroxyd braucht man aber auch zur Neutralisation, und man erhält, bei Anwendung von 0,1 g Kobalt und 0,1 g Eisen, nach der Neutralisation, vor dem Kaliumnitritzusatze, ein Volumen von 15—20 ccm; erst dann blieb die Lösung klar. Nach der Kobaltfällung scheidet sich hier erst recht viel basisches Ferrisalz ab, auch wenn man die Lösung stärker essigsauer hält. Trotz doppelter Fällung blieben hier stets wägbare Mengen Eisen beim Kobalt, die dann vor der elektrolytischen Abscheidung des letzteren bei Zusatz von Ammoniak als kobalthaltiges Hydroxyd ausfielen und den glatten Verlauf der Kobaltbestimmung störten. Gleichzeitig wurde

gefunden, daß die Abscheidung des Kobalts, infolge der reichlichen, allerdings erforderlichen, Verdünnung keine quantitative mehr war, sondern wiederholt bis 0,6 % der Gesamtmenge in Lösung blieb.

Rose-Finkener[1]) empfiehlt nun, das Ferrisalz vor der Kobaltfällung in Ferrosalz zu verwandeln, wodurch die Trennung erleichtert werden soll. Die Hinfälligkeit dieser Vorschrift beweisen folgende Versuche: a) Setzt man zu einer Ferrolösung, und zwar zum Chlorür, eine schwach essigsaure Kaliumnitritlösung, so entsteht zuerst eine tiefschwarzbraune Färbung. Nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit dunkelbraunrot. Verdünnte man stark und erhitzte, so bildete sich ein rotbrauner, flockiger Niederschlag von basischem Ferrisalz; die Lösung roch schwach nach Essigsäure und salpetriger Säure. Der Niederschlag war frei von Eisenoxydul, das Filtrat enthielt kein Eisen mehr. b) Eine Ferrosulfatlösung verhält sich ebenso. Auch hier wird die schwarzbraune Flüssigkeit nach einiger Zeit tiefrotbraun, nach längerem Stehen sogar trübe, ohne daß sich ein Niederschlag bildete. Das Verhalten beim Verdünnen und Erwärmen war ebenfalls dasselbe. — Diese beiden Versuche lehren folgendes: Die durch die vorhandene freie Säure aus dem Kaliumnitrit entbundene salpetrige Säure oxydiert das vorhandene Ferrosalz zum Teil zu Ferrisalz, wobei sie selbst in Stickstoffmonoxyd übergeht, das mit dem noch vorhandenen Ferrosalz die bekannte dunkelbraune Färbung gibt. Letztere verschwindet in dem Maße, als die Oxydation des Ferro- zu Ferrisalz fortschreitet, und zwar verläuft letztere quantitativ, da noch vorhandenes Ferrosalz bei der Abscheidung des basischen Ferrisalzes durch Kochen gelöst bleiben mußte, aber weder im Niederschlag noch im Filtrate Eisenoxydul nachweisbar war.

Zusammenfassung: Man kann die Abscheidung des Kobalts als Kaliumkobaltinitrit außer zur Trennung von Nickel nur noch zu der von Mangan benutzen (bei Anwesenheit von Sulfaten nur bei nicht zu großen Mangammengen), zur Trennung von Eisen nur bei geringen Mengen beider, und auch dann nur in Chloridlösung. Der Vorschlag von Rose, nämlich die Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz vor der Kobaltfällung, ist zwecklos, da beim Kaliumnitritzusatz durch die freiwerdende

[1]) a. a. O., I, 131.

salpetrige Säure wieder Oxydation des Ferrosalzes eintritt.

Rückblick.

1. Die Anwendbarkeit der Azetatmethode zur Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink, bei Benutzung von Natriumazetat, wurde experimentell bewiesen, unter Ermittelung der für die Abscheidung des basischen Ferriazetates und die Trennung des Eisens von den genannten Metallen günstigsten Säureverhältnisse.

2. In Parallele hierzu wurde die Anwendbarkeit des weniger bekannten Formiatverfahrens zu dem gleichen Zwecke dargelegt. Hierbei wurde gefunden, daß die Arbeitsweise von der beim Azetatverfahren wesentlich abweicht. Ferner wurde versucht, eine Erklärung für diese Abweichung zu geben, sowie überhaupt einen Einblick in die Vorgänge bei der Abscheidung der basischen Ferriformiatniederschläge und die Zusammensetzung der letzteren zu schaffen.

3. Die Brauchbarkeit der alten Methode zur Trennung des Eisens und Mangans von Nickel und Kobalt durch Behandeln ihrer Schwefelmetalle mit verdünnten Säuren wurde nochmals geprüft, aber gefunden, daß sie nur für die Trennung des Mangans von Nikel und Kobalt, und zwar unter Anwendung von Ameisensäure, zu empfehlen ist.

4. Auf Grund neuer experimenteller Versuche wurde gezeigt, daß die Trennung des Zinks von Nickel, Kobalt und Eisen durch Behandeln der Lösung mit Schwefelwasserstoff weder in fast neutraler Flüssigkeit, nach Smith und Brunner, noch bei Gegenwart von Essigsäure zu empfehlen ist, sondern besser durch Fällung in ameisensaurer Lösung oder, nach Treadwell, in schwach mineralsaurer Lösung ersetzt wird. Fur den Erfolg der Trennung kommt dabei, abgesehen von für jede Trennungsart besonderen Faktoren, allgemein das Gewichtsverhältnis der zu trennenden Metallmengen in Frage.

5. Die Fällung des Kobalts als Kaliumkobaltinitrit wurde auf ihre Brauchbarkeit zur Trennung von Mangan und Eisen geprüft, im allgemeinen aber nur für den ersten Fall empfehlenswert gefunden.

Am Schlusse dieser Arbeit, welche im chemischen Laboratorium der Kgl. Sächs. Bergakademie zu Freiberg ausgeführt wurde, sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. O. Brunck für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für das derselben entgegengebrachte liebenswürdige Interesse auch an dieser Stelle den herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

William Funk, geboren am 4. Januar 1879 zu Freiberg in Sachsen als Sohn des Ofengeschäftsinhabers Ernst Friedrich August Funk und dessen Gattin Amalie, geb. Schmeisser, ist kgl. sächsischer Staatsuntertan und evangelisch-lutherischer Konfession. Er besuchte von Ostern 1885 ab die Knabenbürgerschule, von Michaelis 1888 ab das Realgymnasium in Freiberg, wo er Ostern 1897 die Maturitätsprüfung ablegte. Dann bezog er die kgl. Bergakademie Freiberg, wo er im Oktober 1900 die Vorprüfung, im Dezember 1902 die Schlussprüfung zur Erlangung des Diploms eines Hütteningenieurs bestand. Gleichzeitig wurde er als Assistent für Chemie an der Bergakademie angestellt. Im Jahre 1897/98 genügte er in Chemnitz seiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger und wurde im Juli 1905 zum Leutnant der Landwehr befördert. Schliesslich besuchte er 1905 und 1906 die Universität Leipzig zur weiteren Ausbildung in Chemie.